

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta materiálově-technologická

Katedra ochrany životního prostředí v průmyslu

Bakalářská práce

Ověření rozkladu odpadních plastů typu PE a PP s využitím termálních metod

Verification of decomposition of waste PE and PP waste using thermal methods

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Fakulta materiálově-technologická  
Katedra ochrany životního prostředí v průmyslu

## Zadání bakalářské práce

Student: **Kristýna Mitřegová**  
Studijní program: B3909 Procesní inženýrství  
Studijní obor: 2805R002 Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Téma: **Ověření rozkladu odpadních plastů typu PE a PP s využitím termálních metod**  
**Verification of decomposition of waste PE and PP waste using thermal methods**  
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Historie plastů a jejich využití, možné nebezpečí pro současnou civilizaci
2. Produkce plastového odpadu v ČR a Svět, současné známé metody zpracování k sekundárnímu využití
3. Ověření možnosti procesu hydrotermálního zpracování uvedených plastů v časové řadě
4. Ověření možnosti zpracování uvedených plastů s využitím mikoreaktorů
5. Vyhodnocení, závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Titirici, Maria-Magdalena. Sustainable carbon materials from hydrothermal processes. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2013. ISBN 978-1-119-97539-7
2. Časopisy Odpadové hospodářství, Odpady
3. Legislativa odpadového hospodářství

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Dr.Ing. Stanislav Bartusek**

Datum zadání: 30.11.2018

Datum odevzdání: 30.04.2019



doc. Ing. Petr Jančík, Ph.D.  
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
děkanka fakulty

# **Zásady pro vypracování bakalářské práce**

## **I.**

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## **II.**

### Bsuořáání bakalářské práce:

- |  |  |
|--|--|
| 1. Titulní list  | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání BP  | 7. Obsah BP                                  |
| 3. Zásady pro vypracování BP                                       | 8. Textová část BP                           |
| 4. Prohlášení + místopřisežné prohlášení                           | 9. Seznam použité literatury                 |
| 5. Prohlášení zástupce spolupracující právnické nebo fyzické osoby | 10. Přílohy                                  |

- ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.
- ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.
- ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP.
- ad 4) Prohlášení + místopřisežné prohlášení napsané na zvláštním listu a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP.
- ad 5) V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.
- ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.
- ad 7) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.
- ad 8) Textová část BP obvykle zahrnuje:
- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
  - Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
  - Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 9) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta materiálově - technologická*  
*Katedra .....*

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*


dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia Fakulty materiálově – technologické, Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 12. 11. 2018

  
**Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.**  
Děkanka Fakulty materiálově – technologické  
VŠB-TU Ostrava

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́доміі, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́доміі, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

**Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.**

V Ostravě .. 30.4.2019 .....

.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu bakalářské práce, panu Dr. Ing. Stanislavu Bartuskovi za odborné vedení, cenné rady a vstřícnost při vypracování bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala panu Ing. Dvořáčkovi za ochotu, trpělivost a pomoc při měření experimentů a zpracování této závěrečné práce.

## **Abstrakt**

Předložena bakalářská práce je zaměřena na degradaci vybraných druhů plastových materiálů. Teoretická část popisuje historii plastů, jejich využití, možné nebezpečí pro soudobou civilizaci a zpracovává rešerši o současném stavu v oblasti nakládání s plastovými odpady. Experimentální část se zaměřuje na metody totální termické depolymerace odpadních plastů. Vlastní experimenty byly provedeny s využitím stávajícího zařízení autoklávu, pracujícím v hydrotermálním režimu a na nově navrženém, zhotoveném a uvedeném do provozu mikroreaktoru v režimu autogenního tlaku. Jednotlivé výstupy s měření jsou vyhodnoceny s ohledem na další využití.

**Klíčová slova:** polymery, plasty, plastový odpad, depolymerizace, hydrotermální karbonizace, autonomní tlak, mikroreaktor

## **Abstract**

This bachelor thesis is focused on degradation of selected types of plastic materials. The theoretical part describes the history of plastics, their use, possible dangers for contemporary civilization and processes research on the current state in the field of plastic waste management. The experimental part focuses on methods of total thermal depolymerization of waste plastics. The actual experiments were carried out using an existing autoclave device operating in hydrothermal mode and on a newly designed, constructed and commissioned microreactor in autogenous pressure mode. Individual outputs with measurements are evaluated with respect to further use.

**Key Words:** polymers, plastics, plastic waste, depolymerization, hydrothermal carbonization, autonomous pressure, microreactor

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Historie plastů .....</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>Polymerní látky .....</b>	<b>16</b>
3.1	Rozdělení polymerních látek .....	16
3.1.1	Polymery .....	16
3.1.2	Elastomery .....	16
3.1.3	Plasty .....	17
3.2	Reakce vzniku polymerních sloučenin – polyreakce .....	17
3.2.1	Polymerace .....	17
3.2.2	Polykondenzace .....	18
3.2.3	Polyadice .....	19
3.3	Způsoby průmyslové výroby syntetických polymerů .....	19
3.3.1	Polymerace v monomerní fázi .....	19
3.3.2	Roztoková polymerace .....	20
3.3.3	Suspenzní polymerace .....	20
3.3.4	Emulzní polymerace .....	20
<b>4</b>	<b>Syntetické polymery .....</b>	<b>21</b>
4.1	Polyetylen – PE .....	21
4.2	Polypropylen – PP .....	22
<b>5</b>	<b>Plastový odpad .....</b>	<b>23</b>
5.1	Statistické údaje týkající se produkce a nakládání s plastovým odpadem .....	23
5.2	Environmentální problémy související s plastovým odpadem .....	24
5.3	Možnosti nakládání s plastovým odpadem .....	25
5.3.1	Skládkování .....	26
5.3.2	Pyrolytický proces .....	27
5.3.3	Hydrolytická degradace .....	27
5.3.4	Oxidační degradace – spalování .....	27
<b>6</b>	<b>Proces hydrotermálního zpracování syntetického plastového odpadu .....</b>	<b>29</b>
6.1	Procesní režim .....	29
6.2	Produkty hydrotermálního procesu .....	31



6.3	Využití metody HTC .....	31
6.4	Zahraniční zkušenosti s procesem hydrotermální degradace plastů.....	32
<b>7</b>	<b>Zpracování odpadů s využitím nové technologie – mikroreaktoru .....</b>	<b>35</b>
7.1	Současné poznatky z oblasti zpracování plastů s využitím autogenního tlaku .....	35
<b>8</b>	<b>Experimentální část 1. - Hydrotermální zpracování PE a PP .....</b>	<b>36</b>
8.1	Popis zařízení – HTC reaktor .....	36
8.2	Výběr a příprava vzorků .....	37
8.3	Průběh experimentu .....	38
8.4	Vlastní měření .....	40
8.5	Výsledky měření.....	42
8.5.1	Pevný produkt .....	42
8.5.2	Plynný produkt.....	44
<b>9</b>	<b>Experimentální část 2. – zpracování termoplastů PE a PP s využitím principu vzniku autogenního tlaku .....</b>	<b>49</b>
9.1	Návrh nové technologie zpracování odpadních plastů s využitím principu autogenního tlaku. ....	49
9.2	Pracovní postup .....	50
9.3	Vlastní měření .....	51
9.4	Vzorový příklad vyhodnocení průběhu experimentu .....	52
9.5	Výsledky měření.....	56
9.5.1	Plynný produkt.....	56
9.5.2	Kapalný produkt .....	59
9.5.3	Pevný produkt .....	59
<b>10</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>62</b>
<b>11</b>	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>64</b>
<b>12</b>	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>68</b>
<b>13</b>	<b>Seznam tabulek a grafů .....</b>	<b>69</b>
<b>14</b>	<b>Seznam zkratk .....</b>	<b>70</b>
<b>15</b>	<b>Přílohy .....</b>	<b>71</b>

# 1 Úvod

Životní úroveň a blahobyt moderní společnosti zapříčinila nárůst požadavků na produkci různých druhů komodit, zejména aplikace plastových materiálů do řady technologických procesů. Plasty umožňují všestrannou aplikaci ve všech činnostech lidstva zejména z pohledu relativně nízkých výrobních nákladů, na druhé straně pak v řadě případů jejich krátkodobá využitelnost při dlouhé době jejich samotné životnosti, což se projevuje obrovským tokem plastového materiálu do životního prostředí. Z důvodu rezistence většiny plastových odpadů na rozkladný proces probíhající v přírodních podmínkách, způsobuje tento tok plastů závažný ekologický problém.

Vzhledem k tomu, že společnost čím dál více klade důraz na způsob odstraňování plastových odpadů, za souběžného snižování procesních nákladů a naplňování zpřísnujících se legislativních podmínek, setkáváme se s návrhy nových pracovních postupů, mezi něž můžeme zahrnout mimo fyzikální úpravy také chemické úpravy založené na termálních metodách.

Trend ve využívání energie se zakládá na úspoře užívání fosilních paliv (ropa, zemní plyn, uhlí), které představují hlavní zdroj tepelné a elektrické energie. Spalováním fosilních paliv vznikají emise  $\text{CO}_2$  do životního prostředí, a tento plyn je jeden z hlavních příčin možných změn klimatu. Z hlediska posuzování dopadů spalování nerostných surovin a jejich náhrada odpadním plastem (pokud odpadní plast by nebylo možno fyzikálně recyklovat) dochází k podstatné úspoře těchto nerostných surovin a následně i snížení produkce  $\text{CO}_2$  do životního prostředí. Nahrazení energie vzniklé spalováním nerostných surovin za energii vzniklou při procesu termální degradace plastových odpadů by bylo ekonomicky a ekologicky výhodné, z důvodu podobné výhřevnosti běžně používaného paliva při výrobě tepelné energie.

Na základě těchto skutečností byla realizována řada výzkumných projektů v oblasti termochemické recyklace odpadních plastů. Práce v této oblasti skoro ve všech světových ekonomikách úspěšně pokračují s ohledem na skutečnost, že mikroplasty byly objeveny jak v mořské tak pitné vodě a mohou představovat pro současnou i budoucí populaci životní riziko.

Z důvodu výše uvedených faktů byly stanoveny cíle mé práce, které by měly představovat možnost totální termické destrukce (depolymerace) nejpoužívanějších a tedy výrobně nejvíce preferovaných plastů jako je polypropylen (PP) a polyetylen (PE).

## 2 Historie plastů

Historicky prvním průmyslově využitým polymerem byl přírodní kaučuk, ze kterého se v 18. století vyráběly lodní plachty. Kaučuk byl objeven Evropany již při druhé Kolumbově cestě do Jižní Ameriky, kde tuto přírodní látku používali Indiáni k výrobě plátna a obuvi. Surový kaučuk získávali nařezáváním kůry stromu, jenž nazývali “Cau-Uchu” (odtud i český termín kaučuk), což v překladu znamenalo “plačící dřevo”[1].

Od poloviny 19. století byl zaznamenán nárůst vědních znalostí v odvětví organické (polymerní) chemie, což způsobilo vznik moderní oblasti multidisciplinární vědy, zabývající se problematikou makromolekulárních sloučenin.

První plast – parkesin – nitrát celulózy byl objeven v roce 1855 Angličanem Alexandrem Parkesem. Parkesin byl představen veřejnosti na Velké výstavě v Londýně v roce 1862, jakožto ohebná hmota tvrdá jako rohovina. Z tohoto materiálu se později vyráběly podešve do bot a kulečnickové koule [2].

Za průkopníka plastikářského průmyslu lze pokládat Američana Johna W. Hyatta. Ten v r. 1868 reakcí pyroxylinu (nitrát celulózy s 11% obsahem dusíku) s kafrem získal novou plastickou hmotu, jenž pojmenoval celuloid. Pro výrobu tohoto plastu vznikla v r. 1873 v New Jersey první plastikářská továrna „Celluloid Manufacturing Company“. Z celuloidu se vyráběly především rukojeti, hřebeny a knoflíky. Tento druh materiálu díky svým příznivějším vlastnostem brzy nahradil do té doby používané hořlavější nitrocelulóзовé plasty.

Dalším důležitým objevem v historii plastů byla v roce 1897 (W. Krisch) izolace kaseinu z mléka. Z této bílkoviny později Adolf Spittler vyprodukoval ve vodě nerozpustnou sloučeninu, a to jednoduchým hnětením kaseinu s formaldehydem.

V letech 1907–1909 americký výzkumník Leo Hendrik Baekeland experimentoval s exotermickou reakcí benzenolu s metanalem. Díky této polykondenzační reakci vznikl syntetický reaktoplast - fenolformaldehydová pryskyřice, jejíž obchodní označení bylo “Bakelite“. Bakelit brzo našel široké uplatnění, a to především v elektrotechnice z důvodu dobrých izolačních a teplovzdorných vlastností.

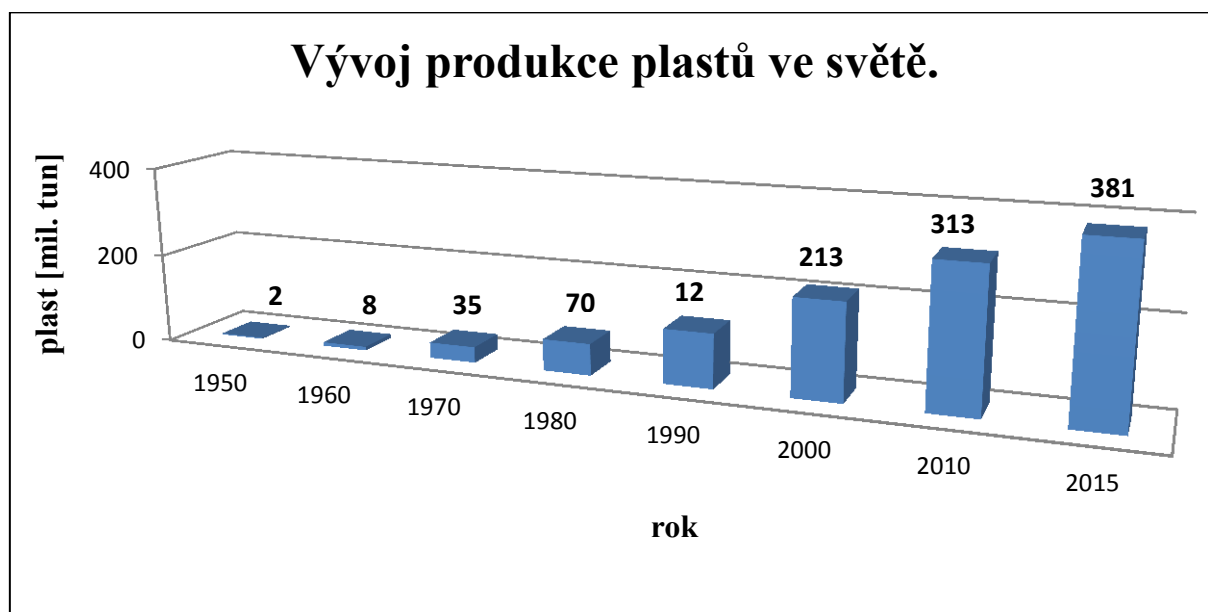
Od počátku 20. století byl zaznamenán intenzivní rozvoj ve zpracování polymerních sloučenin, což se následovně projevilo v nárůstu průmyslové produkce a využití plastických hmot. Historické záznamy z roku 1937 uváděly, že se světová výroba plastových materiálů zvýšila na hodnotu 250 000 t. Po druhé světové válce, v roce 1949 bylo vyrobeno už více jak 1 milion tun plastických hmot, především fenolformaldehydových kondenzátů. Důležitou příčinou prudkého rozvoje produkce plastických materiálů byla existence obrovských zásob dostupných surovin pro výrobu těchto syntetických látek. Zanedlouho plasty, zásluhou svých kladných atributů; malé hmotnosti, pevnosti, odolnosti a tvárnosti, nahradily v některých případech tradiční materiály, jako je dřevo, sklo a kov [3].

Dnes si současná společnost život bez polymerních materiálů již těžko dovede představit. Díky svým výborným vlastnostem mají v dnešní době syntetické vlákna a plastické hmoty široké uplatnění. Jsou používány ve stavebnictví, dopravních prostředcích, zemědělství, zdravotnictví stejně jako v obalové technice a elektronice (tabulka 1.). Lze říci, že tato doba je dobou polymerní, protože výroba a využití plastů se rok od roku výrazně zvyšuje (graf 1.) [4].

***Tabulka 1. Aplikace plastů [4]***

<b>OBALY</b>	<b>40 %</b>
<b>STAVEBNICTVÍ</b>	<b>20 %</b>
<b>DOPRAVNÍ PROSTŘEDKY</b>	<b>10 %</b>
<b>ELEKTRONIKA</b>	<b>6 %</b>
<b>ZEMĚDĚLSTVÍ</b>	<b>3 %</b>
<b>OSTATNÍ</b>	<b>21 %</b>

*Graf 1. Vývoj produkce plastů ve světě [5]*



Z hlediska politického a ekonomického je důležitý fakt to, že se na světové produkci plastických hmot, která v roce 2010 činila 313 mil. tun, významnou měrou podílelo 10 států, jejichž podíl činil 160,5 mil. tun, tj. 51, 28 % celkové výroby. Jak udává tabulka 2. hlavním světovým výrobcem plastů je Čína, která v roce 2010 vyprodukovala 59,08 mil tun plastových materiálů [5].

*Tabulka 2. Podíl vybraných států na světové výrobě plastů v r. 2010 [5].*

Stát	Mil. t	Stát	Mil. t
Čína	59,08	Pákistán	6.41
USA	37,83	Nigerie	5,96
Německo	14,48	Rusko	5,84
Brazílie	11,85	Turecko	5,60
Japonsko	7,99	Egypt	5,46

Každodenně se setkáváme s různými druhy plastů, například polyvinylchloridem (PVC), polystyrenem (PS), polyethyltereftalátem (PET), polypropylenem (PP), polyetylenem (PE). Jak dokládá tabulka 3. nejvíce plastových materiálů je vyrobeno právě z polyetylenu a polypropylenu. Tato skutečnost může být zapříčiněna především jejich snadnou zpracovatelností, vysokým využitím, zdravotní nezávadností a nízkou nákupní cenou. Pokroky v oblasti syntézy makromolekulárních látek umožňují vznik řady nových modifikovaných polymerů, které se vyvíjejí pro speciální účely [4].

***Tabulka 3. Největší podíly vyrobených plastů za rok 2017 [4]***

<b>Druh plastu</b>	<b>[%]</b>
<b>PE</b>	<b>27</b>
<b>PP</b>	<b>19,3</b>
<b>PVC</b>	<b>13,0</b>
<b>PET</b>	<b>6,3</b>
<b>PS</b>	<b>5,7</b>

## 3 Polymerní látky

### 3.1 Rozdělení polymerních látek

#### 3.1.1 Polymery

Polymery jsou makromolekulární látky, jejichž strukturu tvoří opakující se stavební jednotky dlouhého uhlovodíkového řetězce tzv. mery. O makromolekulární látce hovoříme tehdy, když její molekulární hmotnost převyšuje hodnotu 10 000 g/mol. Polymery jsou nejčastěji tvořeny atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku a chloru [6].

Dle povahy lze tyto sloučeniny dělit na anorganické (např. grafit, grafen, diamant, saze, aktivní uhlí, fullereny atd.) a organické polymery. Organické polymery dělíme podle způsobu vzniku na přírodní a syntetické. Rozlišujeme přírodní organické polymery rostlinného původu (celulóza, škrob, kaučuk, jantar) a živočišného původu (vlna, srst, vlasy, rohovina, nehty apod.). Z hlediska chování polymerů za běžné a zvýšené teploty, tyto makromolekuly dělíme na elastomery a plasty.

*Tabulka 4. Dělení polymerů [1]*

Polymery		
Elastomery	Plasty	
Kaučky	Termoplasty	Reaktoplasty

#### 3.1.2 Elastomery

Pod pojmem elastomer je obecně chápán vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek lehce deformovat, přičemž tato deformace je většinou vratná. Známou podmnožinou elastomerů jsou kaučuky, které jsou vhodné pro výrobu například pneumatik [7].



### 3.1.3 Plasty

Plasty jsou za běžných teplot tuhými ale i křehkými materiály. Zvýšením teploty se stávají ohebné a tvarovatelné. Dle změn při přechodu z plastického do tuhého stavu je dělíme na termoplasty a reaktoplasty.

#### ➤ Termoplasty (plastomery)

Termoplasty jsou tuhými polymerními látkami, které se díky zvýšení teploty stávají plastickými. Tento stav je vratný, to znamená, že po ochlazení nabývají vlastnosti původního materiálu. Mezi termoplasty řadíme například polyetylen, polypropylen, polystyren, polyvinylchlorid a jiné.

#### ➤ Reaktoplasty (duromery, termosety)

Reaktoplasty působením tepla mění svou strukturu. Tato změna je nevratná, je výsledkem chemické reakce, při níž došlo k vytvrzení původního polymeru. Známymi termosety jsou epoxidy, fenolformaldehydová pryskyřice, některé polyuretany atd.

## 3.2 Reakce vzniku polymerních sloučenin – polyreakce

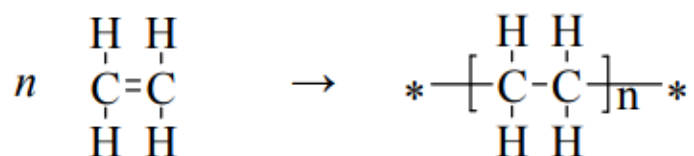
Polyreakce jsou chemické reakce, během kterých propojením jednotlivých druhů monomerů vznikají homopolymery nebo kopolymery. O homopolymerech hovoříme, jsou-li tyto látky tvořeny jedním typem monomerů (například polypropylen, polyvinylchlorid). Pokud polymery jsou sestaveny ze dvou i více druhů monomerů, jsou označovány jako kopolymery (například kopolymer styrenu s butadienem tvoří tzv. rázuvzdorný polystyren) [1].

### 3.2.1 Polymerace

Polymerace je poměrně rychlá řetězová chemická reakce, během které propojením velkého počtu nízkomolekulárních stavebních jednotek (monomerů) vznikají vysokomolekulární látky s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem. Monomery jsou v tomto případě nenasycené sloučeniny, které obsahují ve svém uhlovodíkovém řetězci dvojnou vazbu. Během polymerace nevznikají vedlejší produkty, což znamená, že procentové chemické složení výchozích látek (monomerů) a polymerů zůstává stejné. Při polymeraci se přemísťují pouze vazby, lze tedy konstatovat, že během tohoto typu polyreakce nedochází ke

změně chemického složení. Celková rychlost reakce závisí na jednotlivých kinetických dílčích částech polymerace. Do těchto kinetických dějů patří iniciace (zahájení reakce), propagace (růst reakce), terminace (ukončení reakce). O schopnosti monomerů polymerovat rozhoduje chemické složení jejich skeletu, počet dvojných vazeb, počet a poloha substituentů. Podle průběhu reakce polymeraci dělíme na radikálovou, iontovou (aniontová a kationová) a koordinační. Plasty vyráběné pomocí polymerace jsou například polyetylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC), polytetrafluoretylen (PTFE), polymetylmetakrylát (PMMA), polyvinylacetát (PVAC), polyakrylonitril (PAN). Typickým příkladem radikálové polymerace je polymerace etylenu na polyetylen, kdy iniciátorem této reakce jsou převážně organické peroxidy (benzoylperoxid, kumenhydroperoxid). Tyto látky se rozpadají na radikály, což jsou velmi reaktivní částice s nepárovými elektrony. Radikál v průběhu propagace napadá jednotlivé etylenové monomerní jednotky, a tak se postupně tvoří dlouhý uhlovodíkový skelet nové makrosločeniny. Terminace je způsobená ztrátou reaktivity koncového atomu, k čemuž může dojít dvěma způsoby, a to rekombinací (spojení dvou narůstajících řetězců) nebo disproportionací (přenosem atomu vodíku) [8], [9].

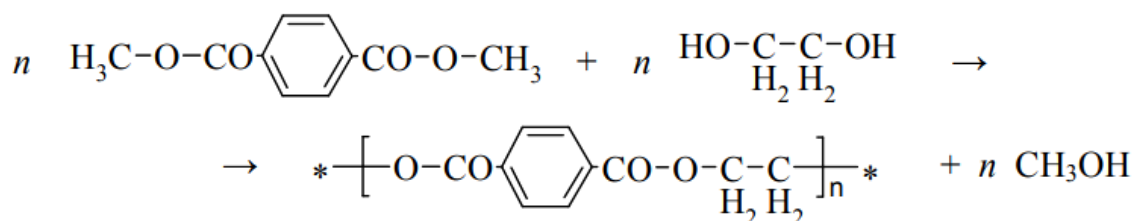
**Obrázek 1. Polymerace etylenu na polyetylen [9]**



### 3.2.2 Polykondenzace

Polykondenzační reakce se účastní monomery obsahující každý nejméně dvě funkční skupiny. Dle počtu funkčních skupin vznikají produkty s lineární nebo trojrozměrnou strukturou. Pro polykondenzaci je charakteristický vznik vedlejšího produktu, jedná se o nízkomolekulární látku, kterou je nejčastěji voda. Na rozdíl od polymerace u polykondenzace dochází ke změně chemického složení. Typickým příkladem polykondenzace je reakce dimethyltereftalátu s etylenglykolem za vzniku polyetylentereftalátu (PET) a vedlejšího produktu metanolu.

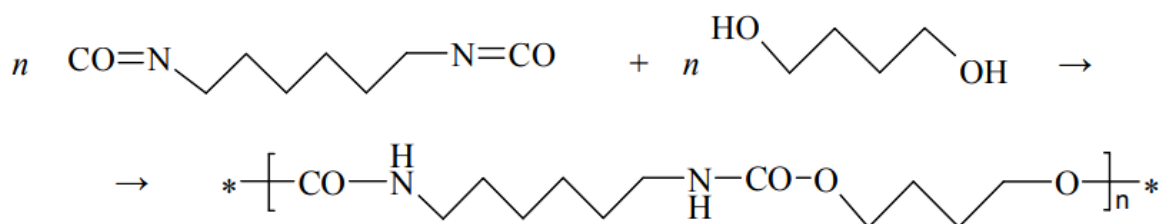
**Obrázek 2. Vznik polyetylentereftalátu během polykondenzace [9]**



### 3.2.3 Polyadice

Polyadiční reakcí mohou vznikat vysokomolekulární látky spojením sloučeniny obsahující několikanásobné vazby se sloučeninou obsahující ve své struktuře alespoň dvě funkční skupiny. Během polyadice dochází k přemístování kyselého vodíkového kationtu, bez vzniku vedlejšího produktu. Při polyadici se složení produktů od výchozích látek neliší. Typickým plastem vyráběným polyadicí je polyuretan. Polyuretany vznikají reakcí diisokyanátů s glykoly.

**Obrázek 3. Vznik polyuretanu během polyadice [9]**



## 3.3 Způsoby průmyslové výroby syntetických polymerů

### 3.3.1 Polymerace v monomerní fázi

Polymerace v monomerní fázi (bloková) je nejjednodušším způsobem výroby polymerů. Jedná se totiž o radikálovou nebo iontovou polymeraci pouhého monomeru. Je-li polymer v monomeru rozpustný, dochází k postupnému úbytku objemu,

to znamená, že vzniká roztok, jehož hustota postupně během reakce roste. Produktem tohoto procesu je viskózní látka, která nakonec ztuhne na blok (tvar nádoby). Je-li vznikající polymer v monomeru nerozpustný, dochází ke vzniku jemných částic. Značnou nevýhodou blokové polymerace je nesnadný odvod reakčního tepla. Polymerací v monomerní fázi se například využívá pro výrobu desek z polymetylmethakrylátu tzv. plexiskla [9].

### **3.3.2 Roztoková polymerace**

Přidá-li se k výchozí látce rozpouštědlo, dojde k roztokové polymeraci, během které vzniká roztok polymeru, jehož molekulární hmotnost je nižší než při polymeraci v monomerní fázi. Úbytek hmotnosti je způsoben vlivem rozpouštědla jakožto přenašeče radikálů. Na rozdíl od polymerace blokové při roztokové polymeraci se reakční teplo odvádí snadněji. Roztoková polymerace slouží pro výrobu butadienových nebo izoprenových kaučuků.

### **3.3.3 Suspenzní polymerace**

Suspenzní polymerace je založena na rozptýlení monomeru ve vodném prostředí. Vodní prostředí jakožto nemísitelná nízkoviskózní kapalina zajišťuje snadný odvod vzniklého reakčního tepla. Velikost dispergovaných částic (kapiček) závisí na podmínkách míchání vodního prostředí. Pro zabránění slepení částic do velkých shluků se přidávají speciální látky zvyšující hustotu vodního prostředí (např. želatina). Vzniklý polymer má dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti. Suspenzní technologií lze připravit polystyren nebo polyvinylchlorid.

### **3.3.4 Emulzní polymerace**

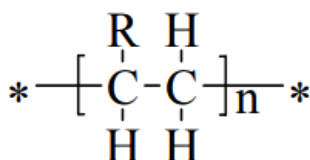
Emulzní polymerace obdobně jako suspenzní je disperzní polymerací probíhající v prostředí vodní fáze. Vodní prostředí je v případě této polymerace obohaceno emulgátorem (nejčastěji mýdlem), který zaručuje nepřetržitý růst makromolekulárního produktu. Emulzní polymerací jsou vyráběny zejména homopolymery a kopolymery butadienu.

## 4 Syntetické polymery

Syntetické polymery jsou zpravidla tvořeny pojivem (základní polymer), plnivem (anorganické a organické příměsi) a různými druhy přísad (maziva, pigmenty, zpomalovače hoření atd.), které modifikují vlastnosti (mechanické, estetické, elektrické) původního plastu.

Nejpoužívanějšími syntetickými termoplasty jsou polyetylen (PE) a polypropylen (PP). Tyto polyolefiny se nejčastěji používají pro výrobu fólií (obalové materiály), nádob, kanistrů, potrubí, izolací elektrických kabelů, zdravotnických potřeb atd. V přírodě dochází k degradaci těchto plastických výrobků působením UV světla a ozonu, kdy mechanismus depolymerizace trvá několik desítek let a je závislý na vlastnostech původního druhu plastického materiálu, slunečního svitu a koncentraci ozon v ovzduší [6].

*Obrázek 4. Obecný vzorec polyolefinů [9]*



### 4.1 Polyetylen – PE

Polyetylen jakožto jedna z nejjednodušších plastických hmot je částečně pevná, houževnatá a krystalická látka, jenž se vyrábí radikálovou polymerací, kdy výchozí surovinou je etylen [10].

Díky postupům použitým k výrobě, dělíme tento termoplast na vysokotlaký (polymerace při 150 - 200 MPa, vznik rozvětveného řetězce) a nízkotlaký (vznik lineárního řetězce). Klasifikace podle hustoty rozlišuje polyetylen vysokohustotní (HDPE – High Density Polyethylene) a nízkohustotní (LDPE – Low Density Polyethylene).

Polyetylen je za normálních podmínek bílý polymerní materiál (v tenčí vrstvě průhledný), odolný vůči vodě, kyselinám, zásadám a solím jejich roztoků. Pro PE je charakteristická vysoká rezistence k nízkým teplotám (křehnutí až při -120 °C) a organickým rozpouštědly (za normálních podmínek prakticky nerozpustný v organických rozpouštědlech).

K známým obchodním názvům polyetylenů patří například: Bralen (Bratislava, SLOVNAFT a.s.), Liten (Litvínov, UNIPETROL, a. s. - jediný zpracovatel ropy v ČR, výrobce plastů a vlastník sítě čerpacích stanic) [3].

## 4.2 Polypropylen – PP

Polypropylen se vyrábí stejně jako polyetylen radikálovou polymerací. Díky takticitě, prostorovému uspořádání metylových skupin v polymeru, dělíme tento termoplast na ataktický (nepravidelné uspořádání), izotaktický (metylové skupiny na jedné straně uhlíkového řetězce) a syndiotaktický (střídavé uspořádání metylových substituentů). Takticita je velmi důležitá pro stanovení fyzikálních vlastností, kdy nárůst pravidelnosti prostorového uspořádání vede ke vzrůstu pevnosti a tvrdosti tohoto materiálu [10].

Polypropylen má podobné vlastnosti jako polyetylen. Od PE se liší zejména nižší hustotou, menší odolností vůči mrazu, vyšší tepelnou stabilitou (do 130 °C), větší pevností a tvrdostí [10].

Mezi známé obchodní názvy polypropylenů patří například: Tatren (Bratislava, SLOVNAFT a.s.), Mosten (Litvínov, UNIPETROL, a. s.) [3].

***Obrázek 5. Granule Mostenu [Autor]***

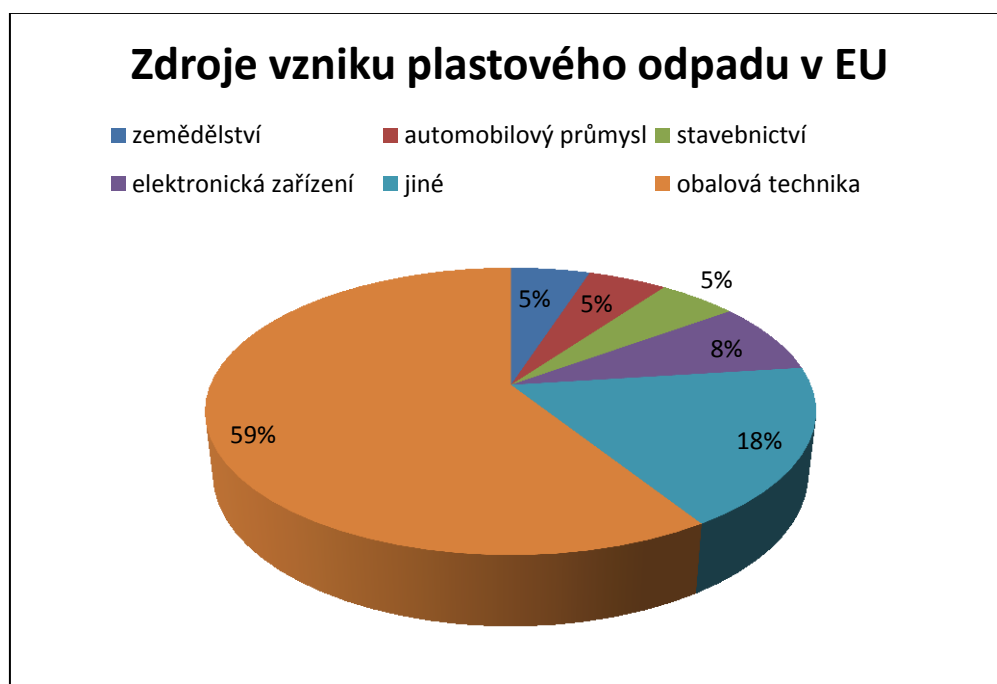


## 5 Plastový odpad

### 5.1 Statistické údaje týkající se produkce a nakládání s plastovým odpadem

Způsoby, jakými jsou v současnosti plastové materiály vyráběny a používány, negativně ovlivňují celosvětovou ekonomiku a škodí životnímu prostředí. Většina plastových výrobků se po ukončení své životnosti stává odpadem. Z grafu 2. vyplývá, že nejvíce plastového odpadu pochází z obalové techniky (59 %), jiného využití (18 %) a elektronických zařízení (8 %) [11].

*Graf 2. Zdroje vzniku plastového odpadu v EU pro rok 2015 [11]*



Dle Eurostatu se v Evropě z 25,8 milion tun, každoročně vyprodukovaného plastového odpadu, použije k opětovnému využití a recyklaci méně než 30 %. Nadále tedy přetrvává trend ve skládkování - 31 %. Zbytek plastového odpadu, tj. 39 % končí ve spalovnách (graf 2.) [12].

Jak vyplývá s oficiálních údajů EKO-KOMU (společnosti provozující systém sběru a recyklace obalových odpadů) v České republice se podaří vytrídít cca 69 % plastových obalů. Z tohoto množství plastového odpadu je recyklováno zhruba 50 % a dalších 50 % končí na

skladrkách nebo ve spalovnách. Z těchto údajů plyne, že v České republice se recykluje kolem 35 % veškerého vzniklého plastového odpadu [13].

**Graf 3. Nakládání s plastovým odpadem v EU [13]**



## **5.2 Environmentální problémy související s plastovým odpadem**

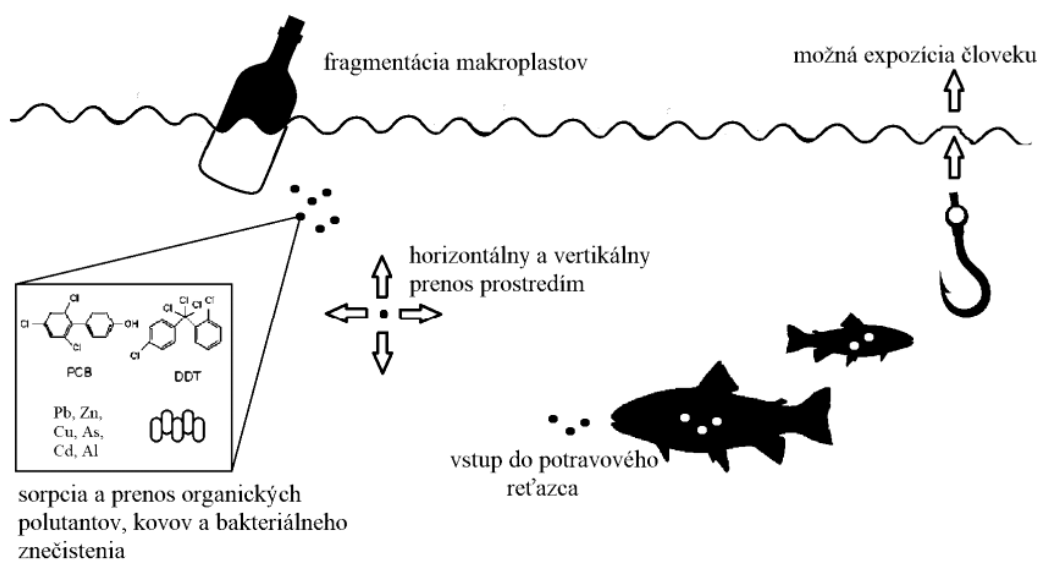
V současnosti je zaznamenán obrovský tok plastového materiálu do životního prostředí, a to zejména do světových oceánů. Vědci, v čele s oceánografem Marcusem Eriksonem, bylo zjištěno, že ve světových oceánech plave zhruba 268 tisíc tun plastů, což představuje 5,2 bilionu plastových kousků. Tuto plující část tvoří pouze 10 % celkového množství plastů znečišťujících oceány. Zbylých 90 % se nachází na mořském dně, nebo je rozptýleno v objemu mořské vody. Plastový obal byl objeven i na nejhlubším místě zemského povrchu, dně Mariánského příkopu, který je podle posledního měření hluboký 10 994 metrů [14].

Podle studie Geyer a kol. [15], každým rokem v oceánech, končí více než 8 milionů tun plastů, což vede k tvorbě tzv. "plastových ostrovů". Jedním z nejznámějších nepřetržitě vědecky sledovaných plastových ostrovů je „Great Pacific Garbage Path“ (v českém překladu - Velká tichomořská odpadková skvrna). Tento "plastový ostrov" se nachází ve střední části Tichého oceánu a zabírá rozlohu 1,6 milionu km<sup>2</sup>.



Polymerní znečištění je tvořeno rozličnými druhy plastového odpadu různé velikosti. Rozlišujeme makroplastové a mikroplastové odpady. Největší hrozbu, přitom nepředstavují velké kusy plastů, ale právě mikroplasty, které se díky své velikosti snadno dostanou do potravního řetězce mořských a přímořských organismů. Mikroplasty jsou částice syntetických polymerů o velikosti  $< 5$  mm. V podobě vláken nebo malých granulí jsou cíleně aplikovány do různých druhů kosmetických přípravků (zubní pasty, prací prášky atd.). Tyto malé polymerní fragmenty byly objeveny jak v mořské tak pitné vodě. Znečištění mikroplasty nejčastěji vzniká opotřebením nebo degradací větších plastových výrobků. Tato široká skupina velice malých kontaminantů reprezentuje možný toxický účinek na biotické prostředí. Stává se tak potencionálním zdravotně-rizikovým faktorem nejen pro zvířecí, ale i pro současnou a budoucí lidskou populaci [16].

**Obrázek 6. Možný průnik mikroplastů do potravního řetězce [16]**



### 5.3 Možnosti nakládání s plastovým odpadem

Podle druhu polymerního materiálu, lze plastový odpad surovinově nebo energeticky zhodnotit. Surovinové zhodnocení představuje přeměnu plastového odpadu na základní chemické sloučeniny nebo palivové produkty k energetickému využití. Tuto přeměnu lze docílit především tepelným rozkladem (pyrolytická degradace) nebo katalytickými procesy hydrolytické degradace. Pojem energetické zhodnocení představuje využití energetických vlastností odpadů spalováním, pro účely výroby tepla a elektřiny [1].

Pokud vlastnosti odpadu nedovolují jeho možné ekonomicky výhodnější zpracování, je nutno tento odpad vhodným způsobem odstranit. Nejlepší formou nakládání s odpady je jejich recyklace. Pod pojmem recyklace se rozumí proces, při kterém jsou použité výrobky sbírány, tříděny a zpracovány, tak aby z nich znovu vzniklý materiál bylo možno uvést do výrobního cyklu a později vrátit k opětovnému užívání [17].

Základní dělení recyklace rozlišuje recyklaci primární a sekundární. Primární recyklace je proces, při kterém se z odpadu získá surovina nebo výrobek, jehož vlastnosti jsou podobné, nebo v některých případech i stejné, jako vlastnosti původního materiálu. Sekundární recyklace je děj, při kterém vznikne materiál, jehož vlastnosti se od hodnot původní suroviny značně liší.

Z hlediska povahy recyklačního procesu rozlišujeme recyklaci fyzikální a chemickou. Fyzikální recyklací míníme proces, jehož výsledkem nejsou produkty chemické reakce. Během tohoto typu recyklace vzniká recyklát se zachováním struktury výchozí látky. Chemická recyklace je charakterizována rozkladnými chemickými procesy, v průběhu kterých z vysokomolekulárního plastového polymeru vznikají nízkomolekulární sloučeniny nebo dokonce i základní stavební fragmenty (monomery) původního uhlovodíkového řetězce tohoto odpadního plastu, z nichž lze technologicko-chemickými postupy vyrobit novou chemickou sloučeninu.

### **5.3.1 Skládkování**

Skládkování představuje jednoduchý a nejméně nákladný způsob nakládání s plastovým odpadem. Plastové odpady jsou přijímány na jednotlivé skládky na základě jejich zařazení do skupiny odpadů podle Katalogu odpadů a Seznamu nebezpečných odpadů, dle jejich skutečných fyzikálně-chemických vlastností. Plasty v obalové technice, dle přílohy č. 1 Vyhlášky 93/2016 Sb. o Katalogu odpadů, řadíme do skupiny č. 15 - Odpadní obaly, sorbenty, čisticí tkaniny, filtrační materiály a ochranné tkaniny jinde neuvedené. Plastovým obalům bylo přiřazeno katalogové číslo - 15 01 02 a řadíme je do skupiny ostatní odpad. Pokud obalový odpad obsahuje ve své struktuře stopy nebezpečných látek nebo je těmito látkami znečištěn, zařazuje se do skupiny nebezpečných odpadů a je označen katalogovým číslem - 15 01 10\* [18].

### 5.3.2 Pyrolytický proces

Pyrolytická degradace obvykle probíhá v reakčním prostoru bez přístupu vzduchu při teplotách 500 - 1000 °C za vzniku řady organických sloučenin, kdy samotný proces spočívá v destrukci dlouhých uhlovodíkových řetězců za vzniku produktů o nízké molární hmotnosti. Tato anaerobní tepelná depolymerace poskytuje řadu výhodných pyrolytických surovin, které lze následovně použít v chemickém průmyslu pro výrobu různých druhů komponent (paliva, nepolární rozpouštědla atd.) [19].

Pyrolytickými produkty jsou:

- hořlavé plyny s markantním zastoupením metanu,
- kapalné produkty s vysokou koncentrací především xylenu a toluenu
- pevným produktem je pyrolytický koks, který je tvořen částicemi uhlíku.

Samotná pyrolýza není jediná použitelná metoda, ale řada autorů navrhovali a propracovali metody ko-pyrolýzy [20], plazmové pyrolýzy, katalytické pyrolýzy [21] a to zejména u nejrozšířenější kategorie plastů jako je polyetylen [22], polypropylen [23] a polystyren [24] a polyamidy.

Nevýhodou recyklace odpadních plastů metodou pyrolytické degradace, vzhledem k endotermickému ději, je nutnost dodávat do systému teplo.

### 5.3.3 Hydrolytická degradace

Hydrolytická degradace je vhodná pro depolymeraci plastových materiálů vzniklých polykondenzací (polyetylentereftaláty - PET, polyuretany - PU, polyaminy - PA). Polykondenzační odpadní hmoty lze za přítomnosti kyselých nebo bazických katalyzátorů depolymerizovat na výchozí monomerní látky. Nejčastěji tato degradace probíhá v prostředí vody nebo metanolu v předem určeném teplotním režimu [9].

### 5.3.4 Oxidační degradace – spalování

Spalování je aerobní proces termické degradace odpadního materiálu při teplotách cca 850 - 1100 °C, během kterého vznikají spaliny, popel, voda a tepelná energie. Tento způsob energetického zhodnocení polymerních odpadů k výrobě tepelné energie je snadno

proveditelný, vzhledem k podobné výhřevnosti plastů k běžně používanému palivu (tabulka 5.) [17].

Vzniklé teplo lze využít k výrobě páry nebo elektrické energie. Efektivní spalovací proces je podmíněn vysušením odpadního materiálu (při teplotách 50-150°C) a následně ohřevem, během něhož vznikají těkavé organické produkty, které v plynné fázi prudce oxidují za vzniku plamene. Tímto způsobem je dosažena tzv. zápalná teplota a odpadní materiál je spalován bez dodatečného přívodu tepla.

Významným negativem pro tuto termickou degradaci je přítomnost prvků jako chlor, síra, fluor v některých typech odpadních plastů. Spalováním se tyto prvky stávají prekursory nebezpečných emisí s možným obsahem dioxinů. Touto skutečností se navyšují ekonomické náklady spojené s precizním čištěním vznikajících spalín.

***Tabulka 5. Porovnání výhřevností jednotlivých druhů paliv [25]***

<b>PALIVO</b>	<b>VÝHŘEVNOST [MJ/kg]</b>
<b>Metan</b>	<b>53</b>
<b>Benzín</b>	<b>46</b>
<b>Topný olej</b>	<b>43</b>
<b>Uhlí</b>	<b>30</b>
<b>Polyetylen</b>	<b>~ 43</b>
<b>Smíšené plasty</b>	<b>30-40</b>

## **6 Proces hydrotermálního zpracování syntetického plastového odpadu**

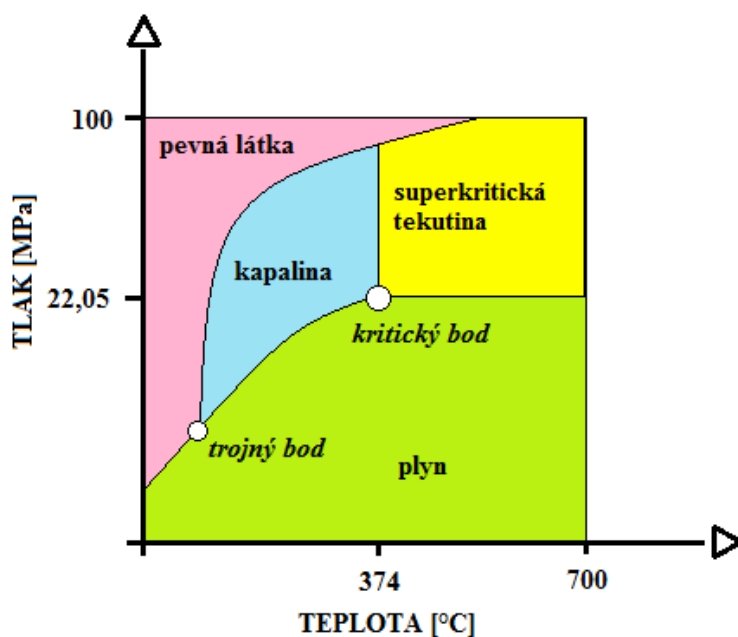
Obdobnou metodou zpracování polymerních plastů představuje v současné době hydrotermální karbonizace (dále jen HTC), která oproti předchozím vyjmenovaným termálním metodám zpracování plastového odpadu má řadu výhod. HTC proces probíhá za využití nižší teploty na jakékoliv organické hmotě a nevyžaduje proces sušení, který je ekonomicky značně náročný, zejména při zpracování biohmoty. Výsledkem tohoto procesu je vznik hmoty podobné hnědému uhlí, dále plynná a kapalná fáze. Další výhodou tohoto procesu je fakt, že veškeré procesy degradace organických látek probíhají v homogenním prostředí, což na rozdíl od konverzních reakcí probíhajících v heterogenním prostředí, má rychlejší průběh. Jelikož proces probíhá ve fluidním prostředí, obsah vody ve vstupní surovině má vliv na průběh děje, ale neovlivňuje energetickou náročnost tohoto procesu [26].

### **6.1 Procesní režim**

Hydrotermální úprava organických látek probíhá na rozdíl od pyrolýzy při nižších teplotách (180-450 °C) ve vodném prostředí za autonomního tlaku ve dvou možných režimech a to v subkritickém režimu do 374,15 °C a tlaku 22,05 MPa a superkritickém nad tyto hodnoty [26], [27].

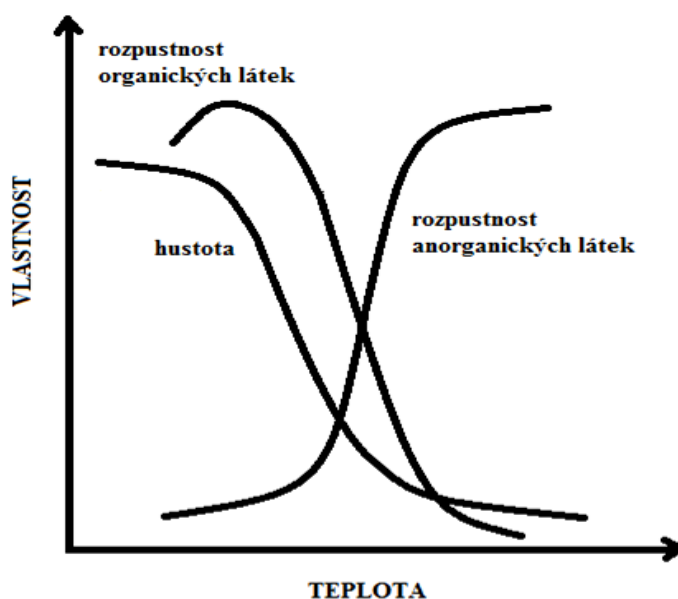
Podstatná část organických látek zejména biomasy je schopna totálního rozkladu v subkritickém režimu zatímco plasty jako syntetické organické polymery vyžadují teploty i tlaky vyšší, kde základní roli sehrává voda, která v superkritickém režimu působí jako mimořádně agresivní rozpouštědlo, které umožňuje rozklad řetězců dlouhých polymerních molekul na kratší, bourá dvojné vazby a vytváří takřka skokově řadu organických látek podobného složení ropy. Superkritická voda (dále jen SCW- super critical water) je také vhodná jako teplotonosné médium pro rozklad i komplexních organických sloučenin (např. toxické bojové chemické látky na bázi chlóru), výrobu vodíku a produkci velmi jemných částic uhlíku v nano rozměrech. Výhodné vlastnosti SCW jsou dány existencí kritického bodu fázového diagramu vody, ve kterém se tato kapalina chová zároveň jako plynná a kapalná látka a nabývá tedy zcela odlišných fyzikálních vlastností (obrázek 7.).

**Obrázek 7. Fázový diagram vody [Autor]**



Mezi tyto výrazné změny vlastností vody zapříčiněné vlivem stoupající teploty patří pokles hustoty, redukce vodíkových vazeb a tím svázaný pokles polarity (dielektrické konstanty) a pokles viskozity (obrázek 8.) Příkladem může být skutečnost, že za normálních podmínek je voda velice silným polárním rozpouštědlem, kdežto v okolí kritického bodu se z této kapaliny stává výborné nepolární rozpouštědlo, vhodné tedy pro rozklad organických látek.

**Obrázek 8. Vlastnosti látky v blízkosti kritického bodu [Autor]**



Nevýhodou používání superkritické vody jako teplotnosného média je to, že tato voda je silně korozivní, což zvyšuje náklady spojené s volbou vhodného materiálu k výrobě technologických zařízení, které vyžadují konstrukce z legovaných ocelí (např. HASTELLOY C-22) s dlouhodobou korozivní odolností. Tato skutečnost vyvolává potřebu provádění výzkumů termálních procesů probíhajících v prostředí subkritické vody.

## **6.2 Produkty hydrotermálního procesu**

Produktem hydrotermálního procesu je tuhá, kapalná a plynná fáze. Podle způsobu samotného vedení procesu a jeho časové náročnosti získáváme různé druhy výchozích surovin. Kapalná fáze představuje směs organických látek rozpustných ve vodě, s následným širokým využitím v chemickém průmyslu a jejich složení je závislé na druhu použitého organického materiálu (biomota, plasty, kaly atd.). Plynná fáze obsahuje především metan, vodík, oxid uhličitý a organické sloučeniny s uhlovodíkovým řetězcem  $C_1$ – $C_4$ . Obecně platí pravidlo, že se zvýšením teploty je zaznamenán nárůst plynné fáze na úkor ztráty hmotnosti pevné fáze. Také prodloužení doby expozice zvyšuje množství vzniklých plynných produktů [26].

## **6.3 Využití metody HTC**

Metoda HTC se osvědčila zejména při zpracování biomasy v původní podobě bez předcházejícího sušení [28], [29], [30], [31], ale stejně své opodstatnění našla při zpracování syntetických organických polymerů, které představují odpadní plasty, stejně jako zpracování kalů z čistíren odpadních vod, zpracování potravinových zbytků nebo odpadů z komunální sféry.

Metodou HTC se primárně zabývala např. Titirici et al. [26], která ve svých experimentech poukazuje na energetickou výhodu tohoto procesu, ale zejména na produkty získané tímto procesem, které možno využít v širokém spektru aplikací (od sorbentů, po energetický uhlík, uhlík vhodný pro aplikaci v elektrotechnice apod.)

HTC plastových polymerů je na počátku svého výzkumu. Tato metoda se jeví jako velmi slibná v budoucnosti recyklace, a proto lze zaznamenat postupné zvětšování zájmu o prostudování výše uvedené metody.

Procesy hydrotermálních rozkladů plastů v superkritické vodě se ve svých pracích zabývá řada vědců [32], [33]. Zatímco používání subkritické vody v procesech hydrotermální degradace polymerů se věnuje pouze několik výzkumných prací [34], [35], [36], které analyzují složení ropných produktů získaných z odpadních plastů za různých podmínek zpracování.

Jeden z úkolů uvedené bakalářské práce bylo ověřit možnosti zpracování nejčastěji používaných polymerů (PP a PE) metodou HTC v subkritickém režimu za použití katalyzátoru a bez katalyzátoru.

## **6.4 Zahraniční zkušenosti s procesem hydrotermální degradace plastů**

### **➤ Krakování polyetylenu, polypropylenu a polystyrenu v prostředí superkritické vody**

Kishita A. et. al. [32] provedl experiment za účelem získání základních údajů o krakování PE, PP a PS v prostředí superkritické vody. Pokus probíhal při teplotách 430 °C a tlaku 42 MPa, kdy se při těchto podmínkách hustota vody rovnala 0,3 g / cm<sup>3</sup>.

Bylo zjištěno, že tyto plasty snadno degradují na olejovité produkty s chemickou strukturou polymerů. Z PE byly vyprodukovány paraфіny, z PP 1,3,5- trimethylecyklohexany a z PS styrenové monomery. S nárůstem reakční doby byl zaznamenán nárůst množství produktů. Rychlost přeměny výchozí suroviny na nízkomolekulární látky klesala v řadě PS>PP>PE.

V tomto experimentu byl rovněž zkoumán vliv alkalického prostředí (NaOH) na rychlost termochemické reakce. Přidáním alkalického roztoku došlo ke snížení rychlosti štěpení výchozího uhlovodíkového řetězce na kratší uhlovodíkové skelety. Mechanismus krakování přidáním hydroxidu sodného nebyl pozměněn.

### **➤ Hydrotermální krakování polyethylenových, polypropylenových a / nebo polystyrenových směsí za podmínek superkritické vody**

Z názvu uvedené práce by bylo možno odvodit, že se jedná o totožnou problematiku stejného autora. Avšak tento odborný článek [36] objasňuje mechanismus reakce



hydrotermálního krakování směsi polymerů za totožných teplot a tlaků, které uvádí Kishita A. et. al. ve své předcházející práci.

Ze závěru této práce vyplývá, že při hydrotermálním zpracování směsi různých druhů plastů, jsou i tyto “hůře“ rozložitelné plasty odbourávány na nízkomolekulární látky napadením radikálů, vznikajících degradací “snadno“ rozložitelných plastů výchozí směsi.

#### ➤ **Úvahy o praktických aplikacích krakování polyetylenů v superkritické vodě**

Moriya T. et. al. [33] se ve své výzkumné práci zabývá vlivem poměru PE a vody na výtěžek oleje, dále zkoumá vliv kyslíku přítomného v reakčním systému na charakter vzniklých produktů a možnost recirkulace rozpouštědla (vody). Experiment proběhl při teplotě 425 °C, reakčním čase 120 minut a poměru PE/ voda 1:5. V tomto procesu byl PE účinně převeden na tekutý olej s výtěžkem 90 hm%. Rovněž byl proveden pokus při teplotách 500°C, kdy bylo zjištěno, že v prvních dvou minutách dochází ke vzniku lehkých olejů s průměrnou molekulovou hmotností 147 g/mol. Tyto lehké oleje lze dále použít jako palivo odpovídající n-dekanu na bázi uhlovodíku s přímým řetězcem.

V této studii bylo zjištěno, že poměr PE:voda a zbytkový kyslík přítomný v reakčním systému nemají vliv na výtěžek oleje. Opětovné použití vody jako rozpouštědla ukázalo mírné zvýšení výtěžku ropných produktů. Zoxygenované sloučeniny nebyly v těchto ropných produktech zjištěny.

#### ➤ **Chemická recyklace plastů pomocí sub- a superkritických kapalin**

Odborná práce Gotoma M. [34] pojednává o využití subkritické a superkritické kapaliny, jakožto vynikajícího reakčního média pro depolymeraci plastických materiálů, kdy reakce probíhají rychle a selektivně. Plasty jsou touto metodou snadno depolymerizovány na jejich monomery. Voda zde působí jako reakční složka i jako silné rozpouštědlo. Na tyto vlastnosti poukazuje experiment proveden na PET, během kterého bylo zjištěno, že při teplotě 673 K, tlaku 40 MPa a reakční době 30 minut je tento plast depolymerován na jeho monomerní stavební jednotky, a to kyselinu tereftalovou a etylenglykol. Výtěžek kyseliny tereftalové byl za těchto podmínek skoro 100%. Nižší výtěžek etylenglykolu byl způsoben jeho dalším rozkladem z důvodu katalizačních účinků produkované kyseliny tereftalové.

➤ **Hydrotermální zkapalňování lignitu, pšeničné slámy a plastového odpadu v prostředí subkritické vody.**

Ve vědeckém článku [35] Wang B. et. al. popisuje vliv poměru lignitu/ pšeničné slámy/ plastového odpadu na výtěžek oleje. Tato studie prokázala existenci synergického efektu při poměru 5:4:1 (lignit : sláma : plast), při kterém je výtěžek oleje a plynu největší. Rovněž bylo zjištěno, že při nárůstu teploty z 280 °C na 320 °C dojde k zvýšení výtěžnosti produktů. Navíc bylo prokázáno, že přidáním turmalínu ( $\text{AD}_3\text{G}_6(\text{BO}_3)_3[\text{T}_6\text{O}_{18}]\text{Y}_3\text{Z}$ ) do reakční směsi dojde k zvýšení výtěžnosti a kvality oleje, než je tomu tak u tradičních katalyzátoru typu FeS a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

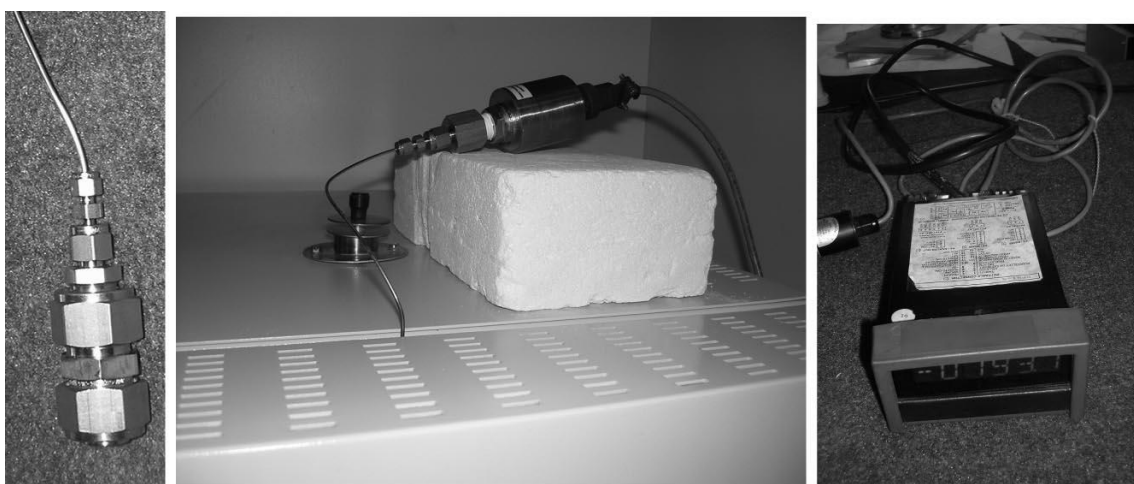
## 7 Zpracování odpadů s využitím nové technologie – mikroreaktoru

### 7.1 Současné poznatky z oblasti zpracování plastů s využitím autogenního tlaku

Vilas G. et. al. ve své vědecké práci [37] popisuje experimentální zařízení, které bylo vyvinuto pro účely měření autogenního tlaku, jakožto funkce teploty, vzniklého během termolýzy polymerních látek. Uhlovodíkové řetězce vstupního materiálu byly během experimentu, probíhajícím při teplotě 700 °C, disociovány na kratší uhlovodíkové skelety. Produktem byly zcela monodispergované čisté paramagnetické sférické částice uhlíku.

Tato metoda byla poprvé použita pro rozklad 1,3,5-trimethylbenzenu v mikroreaktoru o objemu 5,5 ml. Při teplotě 700 °C a výchozím množství 2,5 ml 1,3,5-trimethylbenzenu byl zaznamenán maximální autogenní tlak 46 barů. Bylo prokázáno, že zvýšení teploty nad 700°C nevede k nárůstu autogenního tlaku. Po ochlazení reaktoru bylo získáno 1,6 g produktu. Během tohoto procesu vzniklo malé množství plyných produktů, většina uhlovodíků byla přeměna na tuhý produkt.

***Obrázek 9. Experimentální zařízení, jenž bylo poprvé použito G. Vilasem pro rozklad 1,3,5-trimethylbenzenu [37]***



## 8 Experimentální část 1. - Hydrotermální zpracování PE a PP

### 8.1 Popis zařízení – HTC reaktor

Reaktor, pracující v laboratořích katedry ochrany životního prostředí v průmyslu, je válcová ocelová nádoba o objemu 741 ml. Toto zařízení bylo navrženo pro procesy hydrotermální karbonizace probíhající v teplotních režimech do 350 °C a tlacích 170 atmosfér.

Autokláv je tvořen dvěma oddělitelnými částmi tzv. hlavou a tělem tlakové nádoby. Jejich pevné spojení zajišťuje osm vysokotlakých šroubů. Těsnění mezi vrchní a spodní částí reaktoru je zabezpečeno předem vyžíhaným měděným těsněním. Pro snížení vzniklých tepelných ztrát, během procesu ohřevu na požadovanou teplotu a celkové doby expozice, je tělo reaktoru opatřeno ochrannou izolací.

Ve spodní části autoklávu jsou umístěny topné spirály, jejichž ohřev je korigován pomocí teplotního PID regulátoru. Hlava zařízení je opatřena ventilem pro odběr vzniklé plynné fáze a dvěma U trubicemi. První trubice je zakončena analogovým manometrem a druhá tlakovým snímačem.

Autokláv je opatřen třemi teplotními čidly, kdy jedno je určeno pro měření teploty reakčního prostoru, další dva senzory snímají teplotu topných těles. Všechny údaje o fyzikálních veličinách naměřených během experimentu jsou přeneseny do záznamové ústředny. Výstupem měření je kontinuální záznam tlakových a teplotních hodnot v čase, jenž je zapsán a uložen v paměti počítače.



*Obrázek 10. Autokláv [Autor]*

## 8.2 Výběr a příprava vzorků

Pro ověření možnosti procesu hydrotermálního zpracování plastových hmot v časové řadě byly předem zvoleny polyetylenové a polypropylenové výrobky, jako granule, sáčky a “duše” - obsah vláken z lanových úpletů.

Pro proces degradace těchto syntetických polymerů v prostředí subkritické vody, byly cíleně vybrány plastové materiály, jejichž původní vlastnosti nebyly výrazně modifikovány přidavkem různých druhů organických nebo anorganických přísad.

Lanové “duše” a sáčky byly nastříhány na menší kousky, se záměrem zvětšit celkovou reakční plochu, a tím i zvýšit depolymerizační působení subkritické vody, případně daného katalyzátoru, na výchozí syntetickou látku.

Jednotlivé připravené vzorky byly označeny zkratkou použitého plastového materiálu (např. PEF – polyetylenová fólie, PPL- polypropylenové lano) a čtyřčíslem udávající datum měření.



**Obrázek 11. Obsah vláken z lanových úpletů [Autor]**



**Obrázek 12. Polyetylenové sáčky [Autor]**

### 8.3 Průběh experimentu

Průběh experimentu s procesem hydrotermální konverze je zaznamenán v následujících krocích:

1. Na analytických váhách bylo přesně naváženo 37 g předpřipravené plastové hmoty, 200 g destilované vody nebo peroxidu vodíku a v určitých případech 1,1 g katalyzátoru (kyselina citronová nebo octan kobaltnatý tetrahydrát).
2. Jednotlivé komponenty byly kvantitativně převedeny do 250 ml kádinky.
3. Vzniklá směs byla opatrně nalita do reakčního prostoru vysokotlaké nádoby.
4. Před nasazením víka reaktoru na vrchní část těla autoklávu bylo vloženo vyžíhané měděné těsnění.
5. Poté bylo víko pevně spojeno s tělem autoklávu pomocí osmi vysokotlakých šroubů dotažených momentovým klíčem na 240 Nm.
6. Následně byla snímací technika propojena s měřicí a regulační částí.
7. Na PID regulátoru byla nastavena hodnota plánovaného teplotního režimu.
8. Proběhla kontrola zapojení systému, těsnosti spojů a uzavření ventilu pro odběr plynového vzorku.
9. Dále byly zapsány, do předem připraveného pracovního protokolu, počáteční hodnoty zbytkového tlaku a teploty.
10. Následně byl spuštěn proces ohřevu reakčního prostoru na požadovanou teplotu, během kterého byly pravidelně, co 5 minut, zaznamenány změny tlakových a teplotních hodnot.
11. Po dosažení předem zvolené reakční teploty (280 – 320 °C), během celkové doby expozice, byly podmínky průběhu depolymerizační reakce vcelku konstantní, a zápis sledovaných hodnot probíhal v 10 minutovém intervalu.
12. Po uplynutí vymezené reakční doby pro hydrotermální degradaci plastového vzorku, byl topný systém vypnut a ponechán samovolnému chlazení (12-15 hodin).
13. Poté byla odečtena hodnota koncového tlaku a proveden odběr vzniklého plynu (do 11 plastového Tedlarového vaku), který byl podroben analýze plynové chromatografie v laboratoři Institutu environmentálních technologií (dále jen IET).
14. Po odtlakování systému a sejmutí víka bylo uskutečněno měření výšky reakčního prostoru vzniklého plynu (od hladiny kapalné fáze po okraj autoklávu) a vylití směsi kapalné a tuhé fáze do 500 ml kádinky.

15. Tuha fáze, oddělená od kapalné pomocí filtrace, byla vysušena (95 – 105 °C) a po vychladnutí, pro účely výpočtu celkové výtěžnosti, zvážena na analytických váhách. Ze vzniklého tuhého produktu byl odebrán vzorek pro další možné zpracování.
16. Kapalný produkt byl podroben procesu odpařování v laboratorní sušárně při teplotách 105 °C. Podíl zbylého materiálu, tvořeného především organickými složkami, byl zvážen a pro možnou pozdější analýzu zachován v označené vzorkovnici.
17. Autokláv byl důkladně vyčištěn a připraven k dalšímu použití.



***Obrázek 13. Připravená směs  
pro HTC [Autor]***



***Obrázek 14. Filtrace vzniklých  
produktů [Autor]***

## 8.4 Vlastní měření

Hydrotermální metodou bylo celkem provedeno 10 experimentů s vybranými plastovými materiály.

Teplotní režimy (270 – 320 °C), katalytické účinky (kyselina citronová, octan kobaltnatý tetrahydrát) a doby expozice (20 – 300 min) jednotlivých měření byly stanoveny na základě zahraničních zkušeností spojených se studii degradace plastů a výzkumnými pracemi souvisejícími s procesy hydrotermální karbonizace.

V tabulce 6. jsou vypsány podmínky individuálních měření. Jak udává tato tabulka, navážky vstupních polymerních surovin jsou pro všechny experimenty stejné (37 g). Rovněž typ reakčního prostředí a jeho množství bylo pro každé měření voleno totožné (H<sub>2</sub>O – 200 g), výjimkou je kapalně prostředí pro vzorek PE 1402 (jemná fólie) a PE 0702 (jemná fólie), kdy bylo zvoleno 200 g peroxidu vodíku. Speciálním typem zkoumaného materiálu byl vzorek PE 2401, jemná folie vystavena působení ozonizátoru.

Vstupní navážka katalyzátoru byla volena na hodnotu 1,1 g, výjimkou je vzorek PE 1402, PE 0702 a PP 0312 zde byla rovna 2,2g. V případě vzorku PE 2510, PP 2811 a PP 2911 katalyzátor nebyl použit.

Detailní průběh vybraných experimentů se vzorky PE 1402, PE 2510, PE 2401 a PE 0702 dokladují přílohy č. 1, 2, 3 a 4.



**Tabulka 6. Podmínky jednotlivých měření [Autor]**

<b>Číslo vzorku</b>	<b>Zkoumávaný materiál</b>	<b>Teplotní režim [°C]</b>	<b>Expozice [min]</b>	<b>Navážka vstupního materiálu [g]</b>	<b>Reakční prostředí</b>	<b>Katalyzátor</b>
<b>1402</b>	PE – jemná folie	295	300	37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – 200 g	Kyselina citronová 2,2 g
<b>2510</b>	PE – jemná folie	295	300	37	H <sub>2</sub> O – 200 g	Katalyzátor nebyl použit
<b>2401</b>	PE – jemná folie vystavena ozonizátoru	295	280	37	H <sub>2</sub> O – 200 g	Kyselina citronová 1,1 g
<b>0702</b>	PE – jemná folie	295	290	37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – 200 g	Kyselina citronová 2,2 g
<b>1701</b>	PE – jemná folie	295	290	37	H <sub>2</sub> O – 200 g	Kyselina citronová 1,1 g
<b>2803</b>	PP - granule	295	300	37	H <sub>2</sub> O – 200 g	Kyselina citronová 1,1 g
<b>1401</b>	PP - granule	295	300	37	H <sub>2</sub> O – 200 g	Octan kobaltnatý tetrahydrát 1,1 g
<b>0312</b>	PP - granule	320	300	37	H <sub>2</sub> O – 200 g	Octan kobaltnatý tetrahydrát 2,2 g
<b>2811</b>	PP – lanová duše	320	60	37	H <sub>2</sub> O – 200 g	Katalyzátor nebyl použit
<b>2911</b>	PP – lanová duše	320	20	37	H <sub>2</sub> O – 200 g	Katalyzátor nebyl použit

## 8.5 Výsledky měření

### 8.5.1 Pevný produkt

Pevný produkt hydrotermální degradace syntetických polymerů představuje slitou hmotu (tvar připomínající “mozek”) původních polyetylenových nebo polypropylenových vstupních surovin. Výjimku představuje zcela rozložený neslepený tuhý produkt vzorku PE 2401, kdy tato jemná fólie byla před samotným procesem HTC, vystavena depolymerizačním účinkům ozonu, jakožto vysoce reaktivního plynu schopného štěpit dlouhé uhlovodíkového řetězce termoplastů.



***Obrázek 15. Slitá hmota [Autor]***



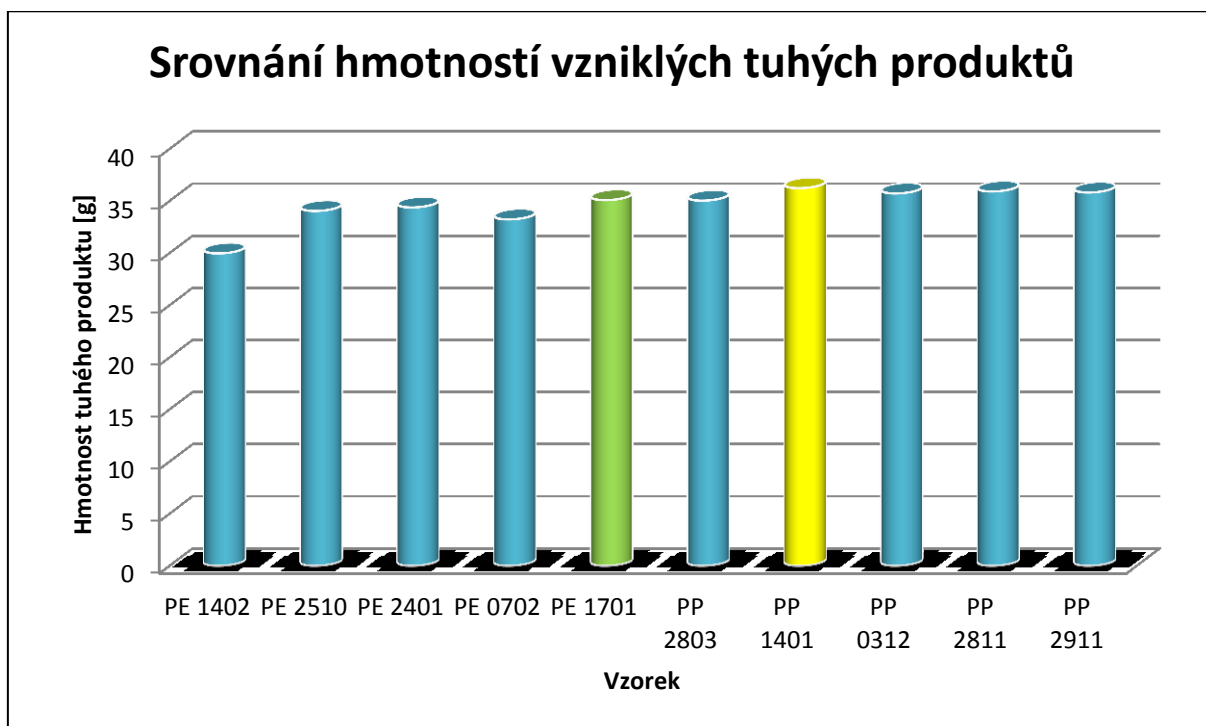
***Obrázek 16. Rozložený tuhý produkt [Autor]***

Z tabulky 7. a grafu 4. plyne, že největší výtěžek tuhého produktu pro polyetylen je experiment se vzorkem PE 1701 a pro polypropylen vzorek PP 1401. Pro oba tyto experimenty jsou společnými znaky teplotní režim 295 °C a množství 1,1 g použitého katalyzátoru.

**Tabulka 7. Hmotnost vzniklého pevného produktu [Autor]**

Vzorek	Hmotnost vstupního materiálu [g]	Hmotnost tuhého produktu [g]
PE 1402	37	29,98
PE 2510	37	34,05
PE 2401	37	34,39
PE 0702	37	33,24
PE 1701	37	35,09
PP 2803	37	35,04
PP 1401	37	36,24
PP 0312	37	35,73
PP 2811	37	35,92
PP 2911	37	35,82

**Graf 4. Srovnání hmotností vzniklých tuhých produktů [Autor]**



### 8.5.2 Plynný produkt

Pro analýzu vzniklé plynné fáze byla použita metoda plynové chromatografie umožňující stanovení složení chemických směsí. Principem této analytické metody je separace jednotlivých dílčích složek na základě jejich odlišných fyzikálních a chemických vlastností, díky kterým vykazují tyto látky rozdílnou afinitu k mobilní a stacionární fázi zvoleného plynového chromatografu.

Analytické vyhodnocení procentuálního objemového zastoupení jednotlivých složek vzniklého plynu bylo provedeno plynovým chromatografem HP 5890. Analýza proběhla v laboratořích Institutu environmentálních technologií VŠB – TUO v Ostravě-Porubě.

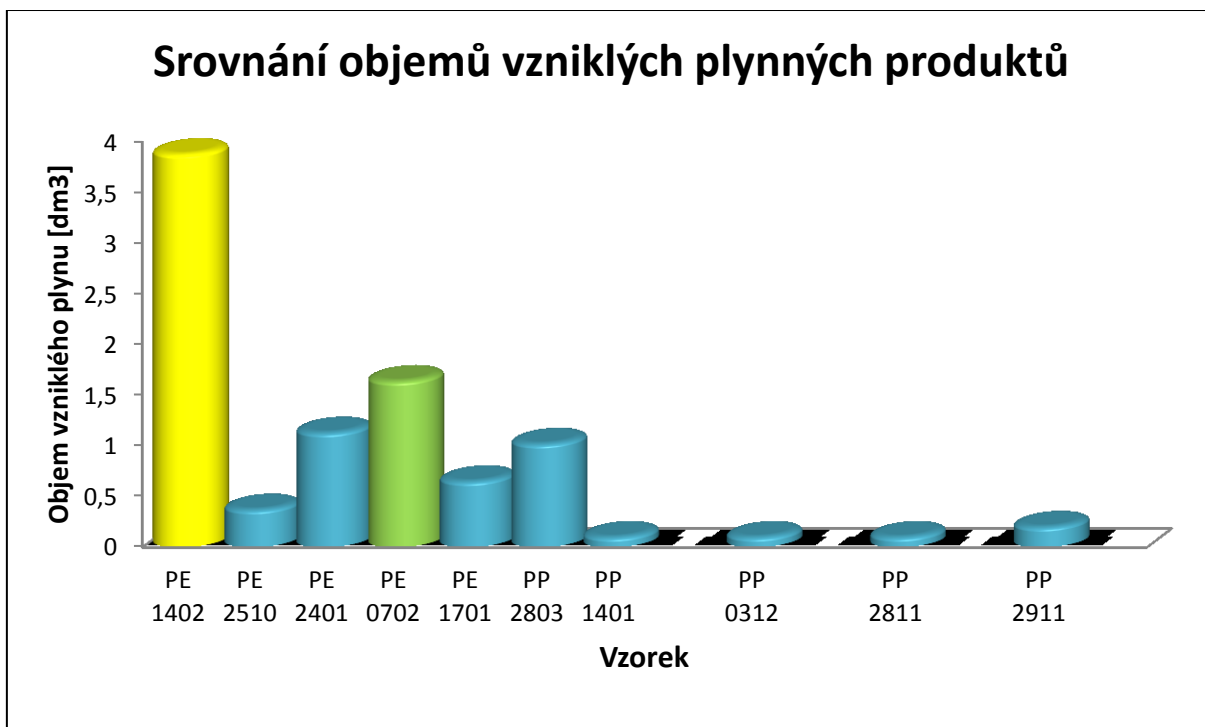
Z tabulky 8. a grafu 5. vyplývá, že největší objem plynného produktu vznikl při pokusu degradace vzorku PE 1402 a následně PE 0702, kdy jako reakční prostředí byl použit peroxid vodíku. Na nárůst objemu vzniklého plynu mělo rovněž vliv vstupní množství kyseliny citronové 2,2 g.

**Tabulka 8. Objem vzniklého plynného produktu [Autor]**

Vzorek	Koncový tlak [bar]	Objem vzniklého plynu [dm <sup>3</sup> ]
PE 1402	6,85	3,88
PE 2510	0,62	0,37
PE 2401	2,23	1,13
PE 0702	3,25	1,64
PE 1701	1,31	0,65
PP 2803	2,00	1,02
PP 1401	0,20 (NPO)	0,10
PP 0312	0,20 (NPO)	0,10
PP 2811	0,20 (NPO)	0,10
PP 2911	0,40 (NPO)	0,20

\*zkratka NPO – nebyl proveden odběr pro chemickou analýzu, z důvodu malého objemu vzniklého plynu

*Graf 5. Srovnání objemů vzniklých plynných produktů [Autor]*



**Tabulka 9. Chromatografická analýza plynných produktů - HTC [Autor]**

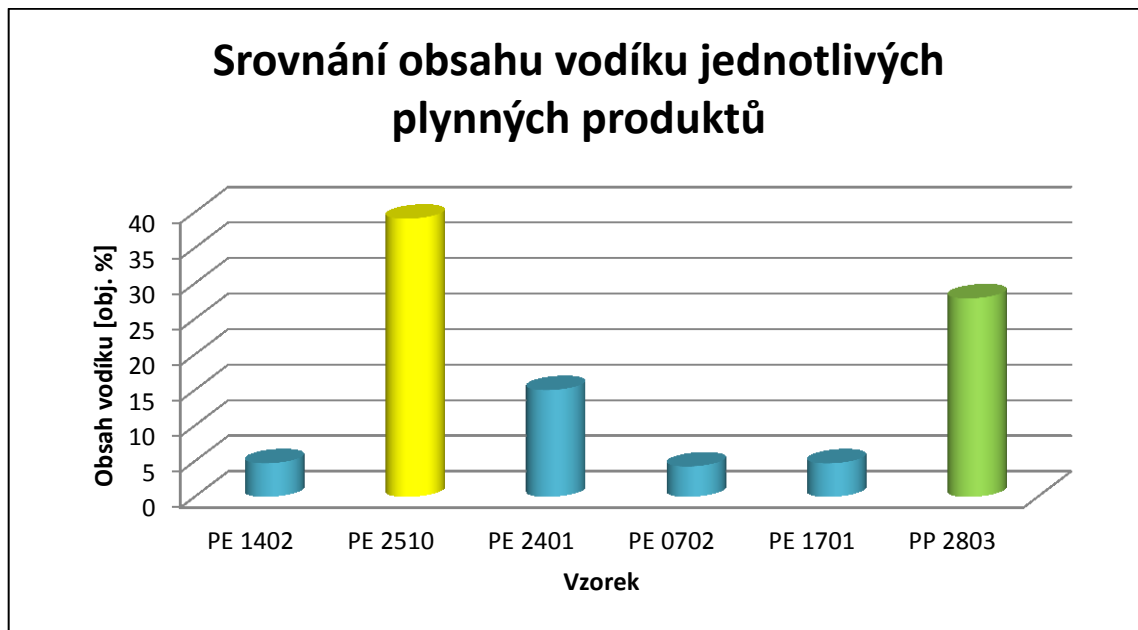
VZOREK	CH <sub>4</sub> (metan) [obj. %]	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (etyn) [obj. %]	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (eten) [obj. %]	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (etan) [obj. %]	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (propen) [obj. %]	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (propan) [obj. %]	H <sub>2</sub> [obj. %]	CO [obj. %]	CO <sub>2</sub> [obj. %]	Vzduch [obj. %]
PE 1402	0,12	0,00	0,08	0,01	0,02	0,03	4,71	6,47	86,21	2,35
PE 2510	0,13	0,00	0,01	0,02	0,03	0,02	39,10	1,08	8,37	51,24
PE 2401	0,06	0,00	0,037	0,16	0,19	0,17	15	3	46	35,42
PE 0702	0,99	0,00	0,20	0,13	0,05	0,02	4,26	9,62	82,76	3,71
PE 1701	0,03	0,00	0,03	0,16	0,01	0,01	4,70	3,50	27,50	64,04
PP 2803	0,06	0,00	0,09	0,00	0,60	0,01	27,90	0,50	46,00	24,84

**Tabulka 10. Objem a hmotnost vzniklého plynu, procentuální zastoupení hořlavých a nehořlavých složek. [Autor]**

VZOREK	Objem plynu [dm <sup>3</sup> ]	Hmotnost plynu [g]	Procentuální zastoupení [obj. %]	
			Hořlavá složka	Nehořlavá složka
PE 1402	3,88	7,02	11,44	88,56
PE 2510	0,37	0,32	40,39	59,61
PE 2401	1,13	1,61	18,58	81,42
PE 0702	1,64	2,91	15,29	84,71
PE 1701	0,65	0,95	8,44	91,56
PP 2803	1,02	1,29	29,16	70,84

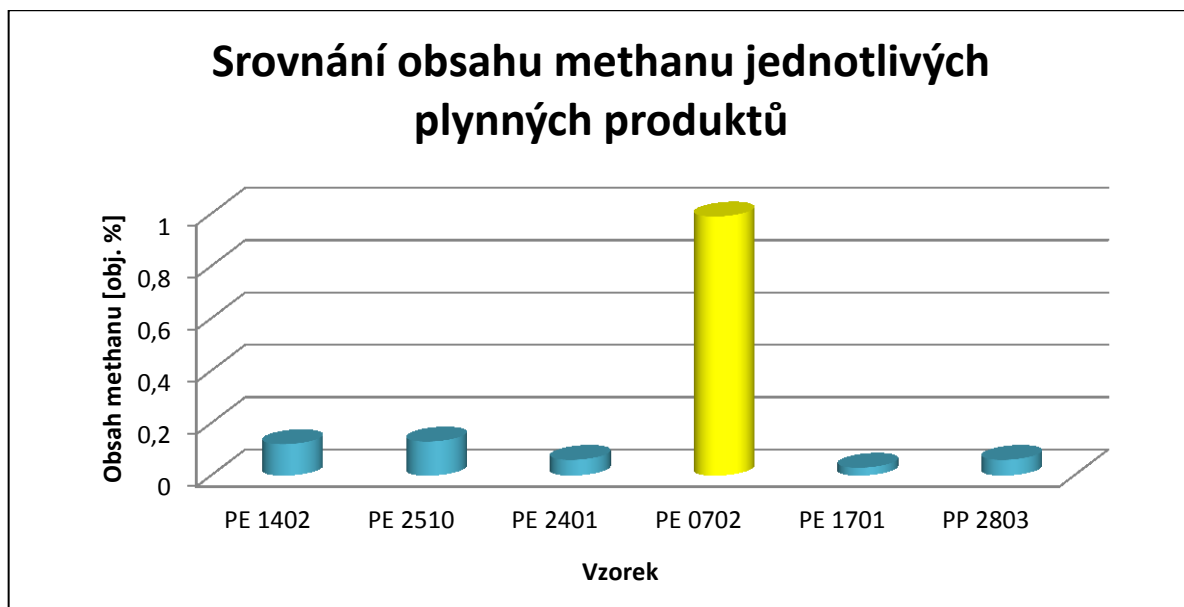
Z grafu 6. plyne, že největší zastoupení vodíku se nachází v plynném produktu vzorku PE 2510 (39,10 obj. %) a následně PP 2803 (27,90 obj. %).

**Graf 6. Srovnání obsahu vodíku jednotlivých plynných produktů [Autor]**



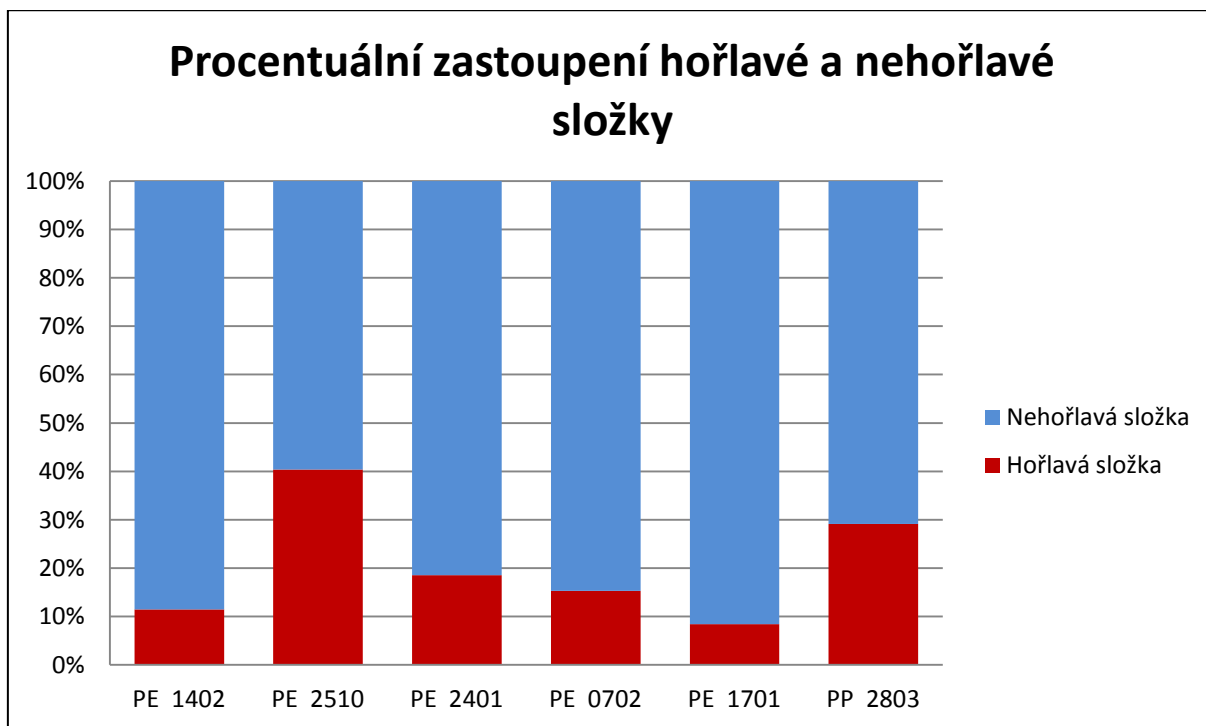
Graf 7. poukazuje na největší obsah metanu v plynném produktu vzorku PE 0702 a to 0,99 obj. %. Zbylé plynné fáze obsahují průměrně 0,08 obj. % metanu.

**Graf 7. Srovnání obsahu metanu jednotlivých plynových produktů [Autor]**



Z analýz plynné fáze je zřejmé, že největší zastoupení hořlavé složky (graf 8.) vykazuje plynný produkt vzorku PE 2510 a následně PP 2803. Porovnáním s grafem 6., jenž srovnává obsah vzniklého vodíku, je patrná souvislost mezi obsahem hořlaviny a obsahem vodíku.

**Graf 8. Procentuální zastoupení hořlavé a nehořlavé složky v plynovém produktu [Autor]**





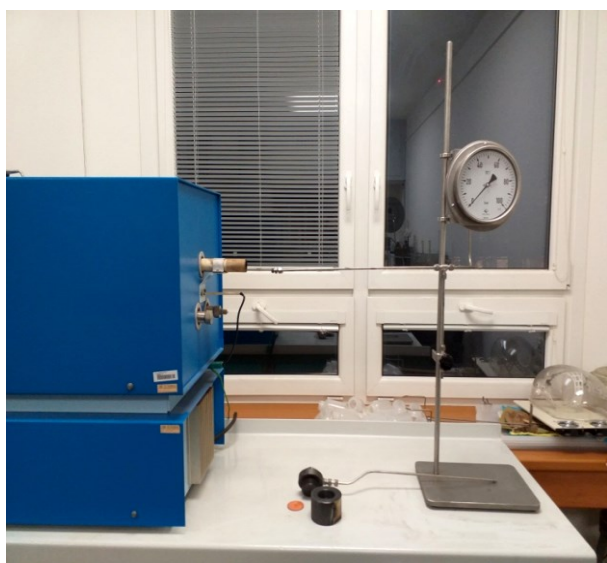
## 9 Experimentální část 2. – zpracování termoplastů PE a PP s využitím principu vzniku autogenního tlaku

### 9.1 Návrh nové technologie zpracování odpadních plastů s využitím principu autogenního tlaku.

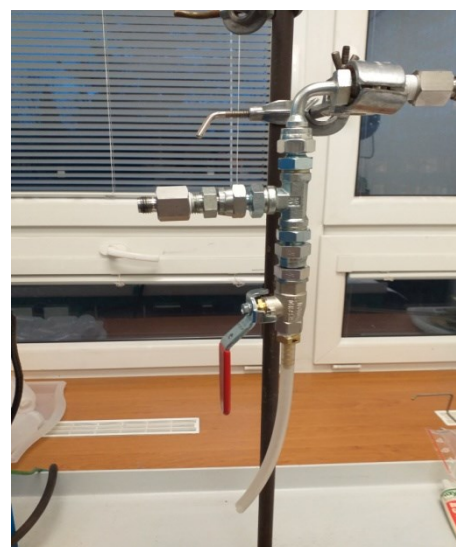
Na základě uvedené zkušenosti Vilase G. et. al. bylo přistoupeno na katedře ochrany životního prostředí v průmyslu k návrhu a zhotovení mikroreaktoru o objemu 22 ml, který může pracovat do tlaků 100 bar a teploty 800 °C. Tento mikroreaktor je napojen na odlučovač kapalně fáze a dále na manometr a vypouštěcí ventil, kterým je možno odebírat plynný vzorek.



*Obrázek 17. Mikroreaktor [Autor]*



*Obrázek 18. Prvotní zařízení pro zpracování plastů (bez odlučovače kapek)[Autor]*



*Obrázek 19. Odlučovač kapek [Autor]*

## 9.2 Pracovní postup

Průběh pracovního postupu experimentální části popisují následující body:

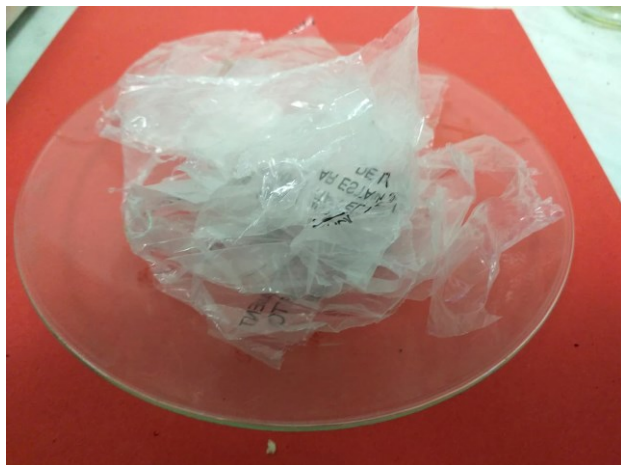
1. Pojmenování jednotlivých připravených vzorků zkratkou použitého plastového materiálu, označením z technického listu a čtyřčíslím udávající datum měření (např. PE HD 2503).
2. Odvážení určeného vzorku a jeho nasypání do mikroreaktoru (dále jen MR).
3. Upravení závitů MR speciální vazelínou, vložení Cu těsnění a jeho uzavření momentovým klíčem s utažením na nastavený moment 240 Nm.
4. Zajištění posuvné spojovací matky na reaktoru a uložení MR do pece.
5. Propojení a utažení vysunutého potrubí s manometrem.
6. Kontrola uzavření ventilu na odběr plynu a uzavření odlučovače kapek.
7. Zapnutí pece, nastavení zvoleného programu a nahřívání na požadovanou teplotu.
8. Dosažení teplotního režimu, se zachováním požadované teploty v časovém intervalu.
9. Souběžná kontrola manometru a průběžná kontrola těsnosti všech potrubních spojů.
10. Zápis docílených tlakových hodnot při dané teplotě v časovém intervalu.
11. Po uplynutí vymezené reakční doby, vypnutí nahřívání pece, zapnutí chlazení se záznamem teplotních a tlakových poklesů.
12. Při dosažení teploty 30-35 °C a provedení záznamu tlaků bude proveden odběr plynného produktu a kapalně frakce zachycené v odlučovači kapek.
13. Následuje rozpojení potrubí, vysunutí MR mimo pec a jeho demontáž.
14. Jestliže bude v MR kapalná frakce, bude vylita do označené vzorkovnice a poté zvážena.
15. Pokud bude v reakčním prostoru MR tuhá frakce (uhlík), tato bude vyjmuta a zvážena.
16. Na závěr se provede vyčištění jak reaktoru, tak přívodní trasy a připraví se MR na měření dalšího vzorku.

**Obrázek 20. Mikroreaktor  
v laboratorní peci [Autor]**



### 9.3 Vlastní měření

Pro provedení úvodních zkoušek a testů měření (zejména celého obsahu vzdušnin v potrubním rozvodu), bylo přistoupeno k praktické realizaci termické depolymerizace PE a PP. Touto metodou bylo celkem provedeno 9 experimentů s vybranými plastovými materiály.



**Obrázek 21. Vstupní materiál – PE HD [Autor]**



**Obrázek 22. Vstupní materiál – PP MOSTEN NB [Autor]**

Podmínky jednotlivých měření jsou vypsány v tabulce 11. Teplotní režimy a doby expozice individuálních experimentů byly stanoveny na základě námi nabytých informací spojených s degradačním procesem plastů. Detailní průběh vybraných experimentů se vzorky PE 2003, PE 2503 a PP 0804 dokladují přílohy č. 5, 6, 7.

**Tabulka 11. Teplotní a časové režimy jednotlivých experimentů [Autor]**

Vzorek	Teplotní režim [°C]	Doba expozice [min]	Navážka vstupní suroviny [g]
PP MOSTEN NB 1802	500	120	8
PP MOSTEN NB 0503	500	60	8
PP MOSTEN NB 1103	700	60	1
PP MOSTEN NB 1303	700	30	2
PP MOSTEN NB 1803	700	30	3
PP MOSTEN NB 0804	700	5	3
PE HD 2003	700	30	1
PE HD 2503	700	15	2
PE HD 2603	700	15	3

Možnosti využití mikroreaktoru jsou značně široké a však pro časovou náročnost jednotlivých pokusů nemohly být v rámci řešení bakalářské práce všechny ověřeny. Stejně tak nebyly ověřeny jiné vzorky PP a PE od dalšího výrobce, nebo materiálu plastu, který předtím prošel procesem regranulace. Další experimenty budou směřovat k využití vhodného katalyzátoru s cílem snížení maximální teploty použité k rozkladu (700 °C) na teplotu 350 °C až 400 °C.

#### **9.4 Vzorový příklad vyhodnocení průběhu experimentu**

Záznam průběhu jednotlivých měření byl zapsán do pracovního protokolu (příklad tabulka 12.). Následovně proběhlo vyhodnocení výstupů, dílčích změn tlakových a teplotních veličin v průběhu celého procesu, pomocí grafického znázornění. Předkládané grafy jsou příkladem postupu zpracování naměřených hodnot získaných během experimentu degradace vzorku PP MOSTEN NB 1809.

**Tabulka 12. Vzorový pracovní protokol - PP MOSTEN NB 1809.**

čas [min]	teplota [°C]	tlak [bar]	rozdíl teplot [°C]
0	20	0	79
5	99	0	101
10	200	0	71
15	271	0	78
20	349	0	90
25	439	0	66
30	505	0	2
35	503	0	10
40	493	0,2	7
45	500	1,9	1
50	501	3	0
55	501	3,7	1
60	500	3,9	0
70	500	3,9	0
80	500	3,9	0
90	500	3,9	0
100	500	3,9	0
110	500	3,9	0
120	500	3,9	0
130	500	3,9	0
140	500	3,9	0
150	500	3,9	0
160	500	3,9	39
170	461	3,8	95
180	366	3,8	84
190	282	3,5	22
200	260	3,2	29
210	231	3,2	39
220	192	2,9	13

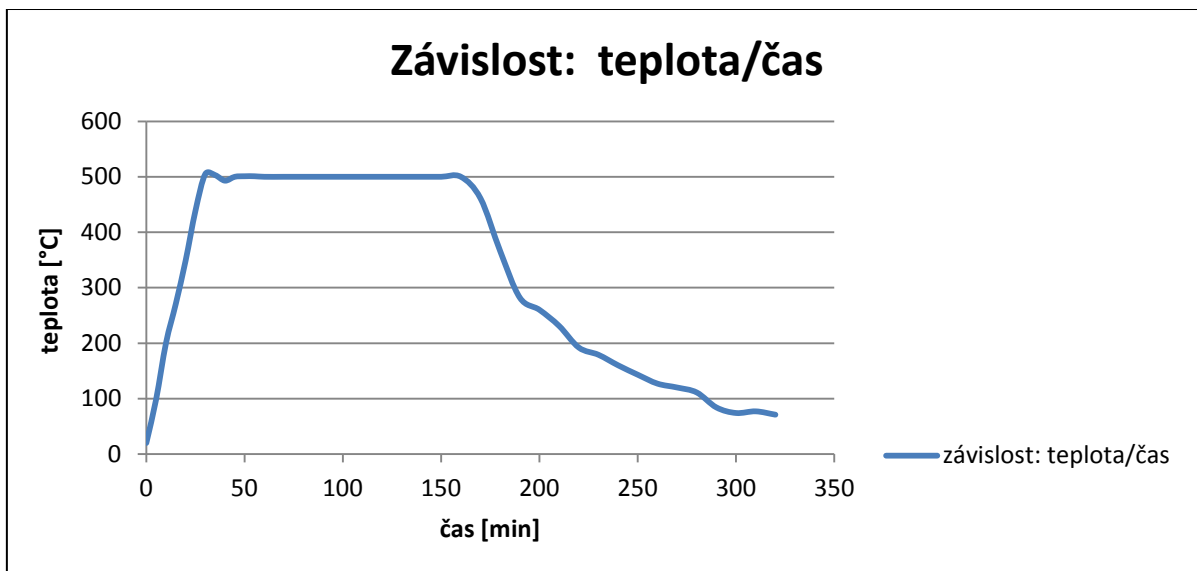
začátek

konec expozice

chlazení

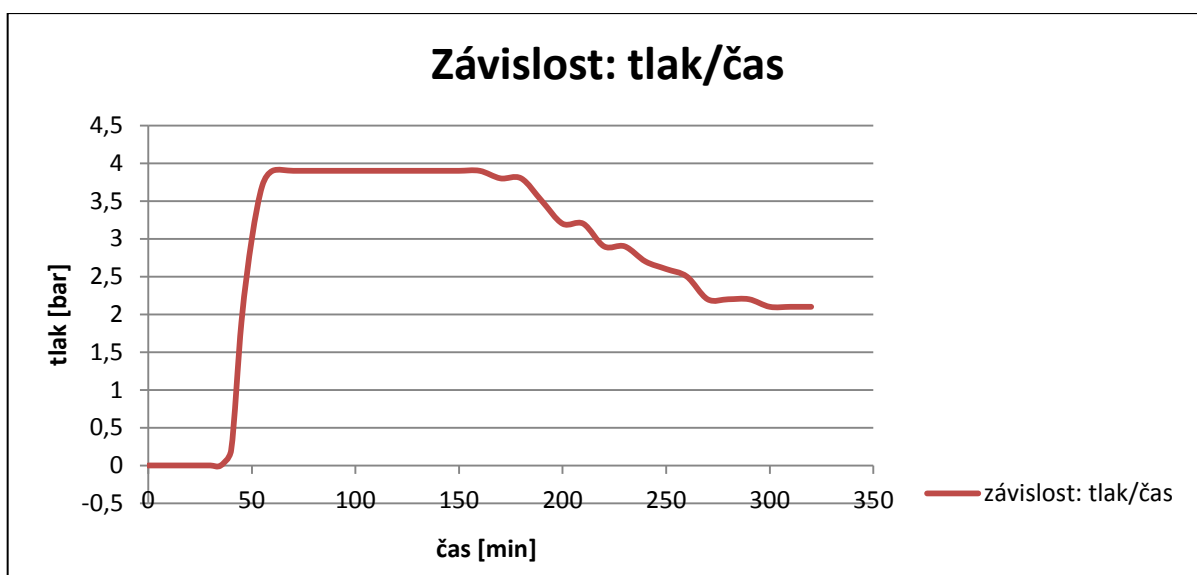
Slovní popis grafu 9.: V čase 0 – 25 minut proběhl intenzivní nárůst teploty. V čase od 45 do 60 minut byla zaznamenána konstantní teplota (500 °C). Od 170 minuty se uskutečnil intenzivní pokles teploty a to nejvíce od 190 minuty, kdy byl použit chladicí přístroj.

**Graf 9. Závislost teploty na čase [Autor]**



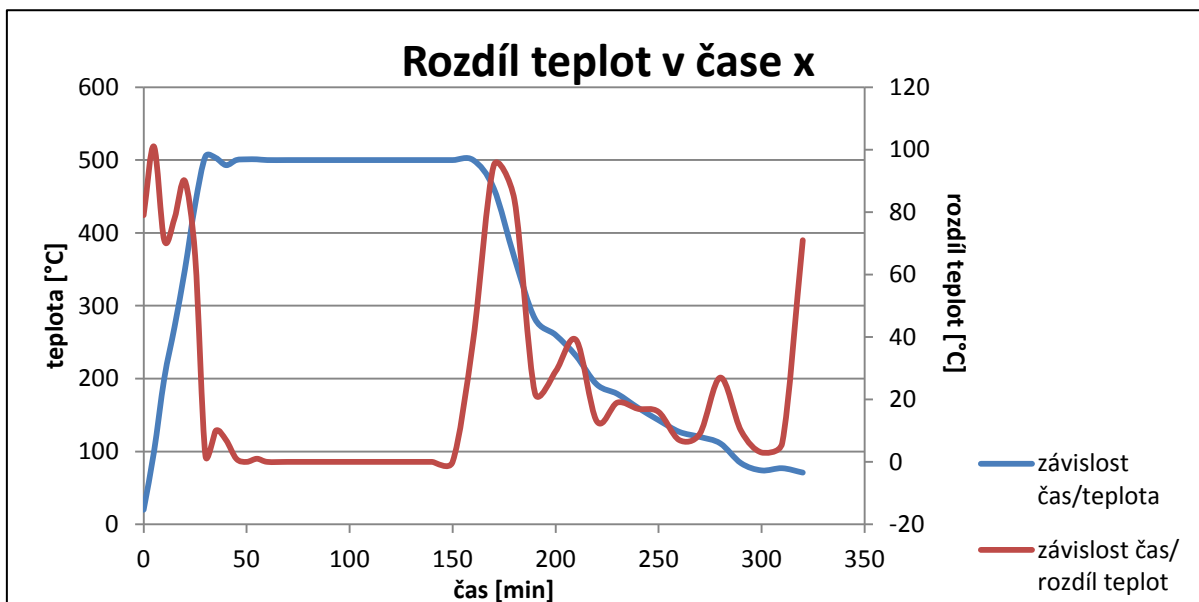
Slovní vyhodnocení grafu 10.: V čase 0-35 minut byla zaznamenána nulová hodnota tlaku. V čase 40-60 minut se odehrál intenzivní nárůst tlaku do hodnoty 3,9 barů. V čase 60 - 160 minut byl zaznamenán konstantní tlak (3,9 barů). Od 170 minuty proběhl postupný pokles tlaku.

**Graf 10. Závislost tlaku na čase [Autor]**



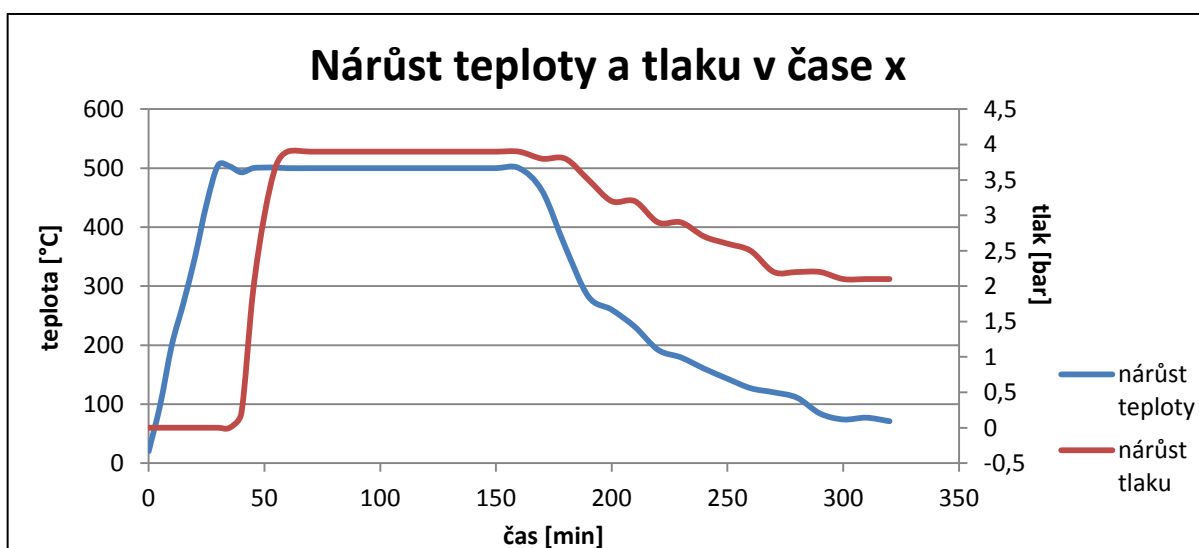
Graf 11. popisuje průběh teplotní křivky, ze které vyplývá, že největší rozdíly teplot jsou zaznamenány na začátku procesu (0- 25 minuta) při zahřívání pece na požadovanou teplotu, a po ukončení procesu dvouhodinové expozice (160- 210 minuta). Dodatečné ochlazování ventilátorem nemělo velký vliv na nárůst teplotních rozdílů.

**Graf 11. Rozdíl teplot v čase x [Autor]**



Graf 12. slouží k porovnání průběhu teplotní a tlakové křivky. Z něho vyplývá, že tlak začne intenzivně růst až po 5 minutách dosažení teploty 500 °C. Po konci dvouhodinové expozice (160 minuta) ve srovnání s teplotní křivkou tlaková klesá extenzivněji, a to vlivem vzniklého plynného produktu.

**Graf 12. Nárůst teploty a tlaku v čase x [Autor]**



## 9.5 Výsledky měření

### 9.5.1 Plynný produkt

Mimo tuhou a kapalnou fázi vzniká značné množství plynného produktu. Jak udává tabulka 13., hodnota maximálního tlaku dosaženého během pokusu roste s rostoucí teplotou a množstvím vstupní suroviny, kdy největší hodnoty jsou zaznamenány u PE HD 2603 a PP MOSTEN NB 0804.

*Tabulka 13. Maximální tlakové hodnoty dosažené během pokusu [Autor]*

Vzorek	Maximální tlak dosažen během pokusu [bar]
PP MOSTEN NB 1802	3,9
PP MOSTEN NB 0503	3,9
PP MOSTEN NB 1103	5
PP MOSTEN NB 1303	17
PP MOSTEN NB 1803	20,0
PP MOSTEN NB 0804	20,5
PE HD 2003	12,5
PE HD 2503	24,1
PE HD 2603	26,4

*Obrázek 23. Vzorek plynu připravený k analýze [Autor]*





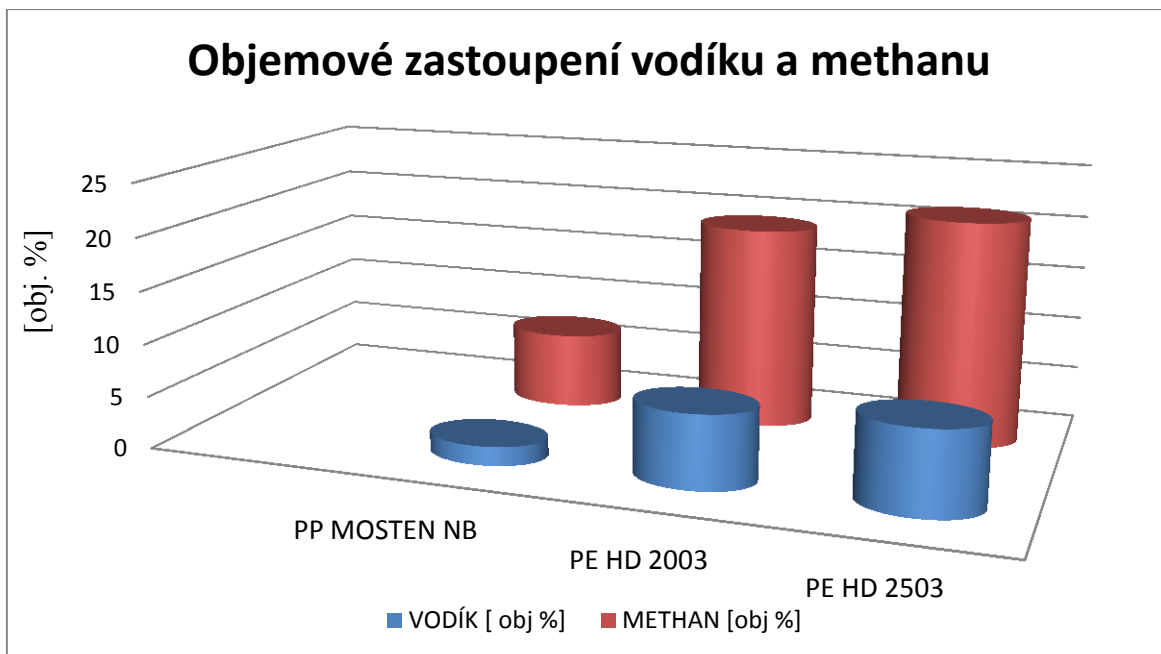
Plynové složení bylo stanoveno pomocí metody plynové chromatografie. Analýza proběhla (tak jak u plynných produktů HTC) na chromatografu HP 5890, kde nosným plynem byl argon. Rozbory byly provedeny pro vybrané vzorky PP MOSTEN NB 0804, PE HD 2003 a PE HD 2503 (tabulka 14.).

Z tabulky 14. plyne, že největší zastoupení vodíku se nachází v plynném produktu vzorku PE HD 2503 (7,9 obj. %). Graf 13. k této tabulce poukazuje na největší obsah metanu rovněž v plynném produktu vzorku PE HD 2503 a to 21,30 obj. %.

***Tabulka 14. Chromatografická analýza vybraných plynných produktů – HTC [Autor]***

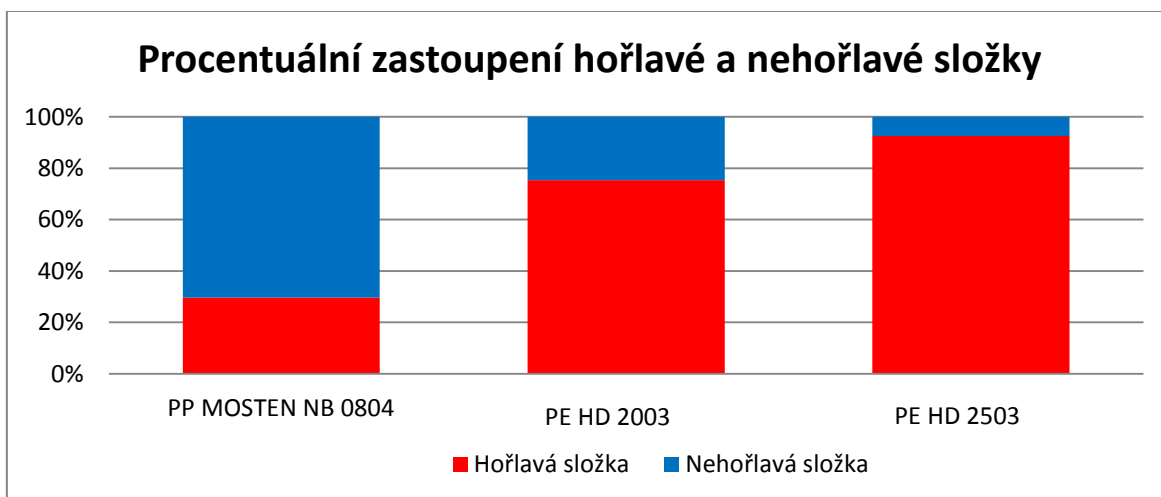
<b>VZOREK</b>	<b>CH<sub>4</sub> (methan) [obj. %]</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (ethyn) [obj. %]</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (ethen) [obj. %]</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (ethan) [obj. %]</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propen) [obj. %]</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (propan) [obj. %]</b>	<b>H<sub>2</sub> [obj. %]</b>	<b>CO [obj. %]</b>	<b>CO<sub>2</sub> [obj. %]</b>	<b>Vzduch [obj. %]</b>
<b>PP MOSTEN NB 0804</b>	7,2	0,00	4,5	3,6	10,0	2,10	1,80	0,50	0,3	70,0
<b>PE HD 2003</b>	19,2	0,00	19,6	11,1	14,1	3,6	7,00	0,8	0,3	24,3
<b>PE HD 2503</b>	21,3	0,00	27,3	17,5	13,7	4,2	7,9	0,4	0,3	7,1

**Graf 13. Objemové zastoupení vodíku a metanu vzorků – PP MOSTEN NB 0804, PE HD 2003, PE HD 2503 [Autor]**



Z plynové analýzy (graf 14.) je zřejmé, že největší zastoupení hořlavé složky obsahuje plyný produkt vzorku PE HD 2503 (2 g vstupní suroviny, 700 °C) a následně PE HD 2003 (1 g vstupní suroviny, 700 °C). Vysoké zastoupení nehořlavé složky u PP MOSTEN NB 0804 (hlavně vzduchu - 70 %) mohlo být způsobeno selháním pracovníka nebo přístroje pro analýzu. Porovnáním s grafem 13., jenž srovnává obsah vzniklého vodíku a metanu, je patrná souvislost mezi obsahem hořlaviny a obsahem těchto plynů.

**Graf 14. Procentuální zastoupení hořlavé a nehořlavé složky v plyném produktu [Autor]**

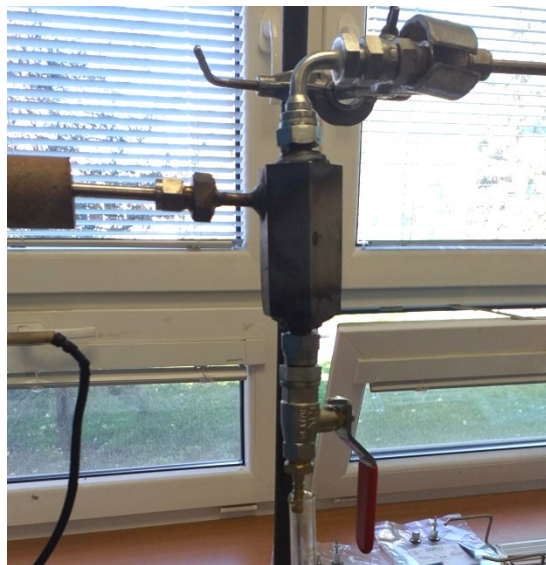


### 9.5.2 Kapalný produkt

Při teplotách menších než 700 °C vzniká olejovitý produkt, jehož složení závisí na druhu vstupního materiálu. Ve všech případech nevznikl takový objem kapalné frakce, aby bylo možno provést analýzu. Během měření bylo zjištěno, že odlučovač kapek neplní svou funkci. Systém byl odstaven a na závěr byla provedena nová konstrukce odlučovače kapek, která bude uvedena do provozu v rámci řešení jiných bakalářských a diplomových prací.



*Obrázek 24. Kapalný produkt  
v mikroreaktoru [Autor]*



*Obrázek 25. Nová konstrukce  
odlučovače kapek [Autor]*

### 9.5.3 Pevný produkt

Tuhý produkt představuje konečnou formu rozkladu plastu - uhlík. Lze tedy konstatovat, že tato metoda úplně štěpí polymerní molekuly, bez zanechání slitek původní hmoty, jak tomu bylo u metody hydrotermální karbonizace.

Tabulka 15. představuje hmotnost jednotlivých tuhých produktů dílčích experimentů. Z této tabulky vyplývá, že uhlík vzniká v teplotních režimech větších než 500 °C a jeho množství lineárně roste se zvětšením hmotnosti vstupních surovin. Největší výtěžek pevného produktu 0,13 g, vykazuje experiment se vzorkem PE HD 2603, kdy navážka vstupní suroviny byla rovna 3 gramy, a celkový proces proběhl v teplotním režimu 700 °C při expozici 15 minut.



**Obrázek 26. Pevný produkt  
v mikroreaktoru [Autor]**



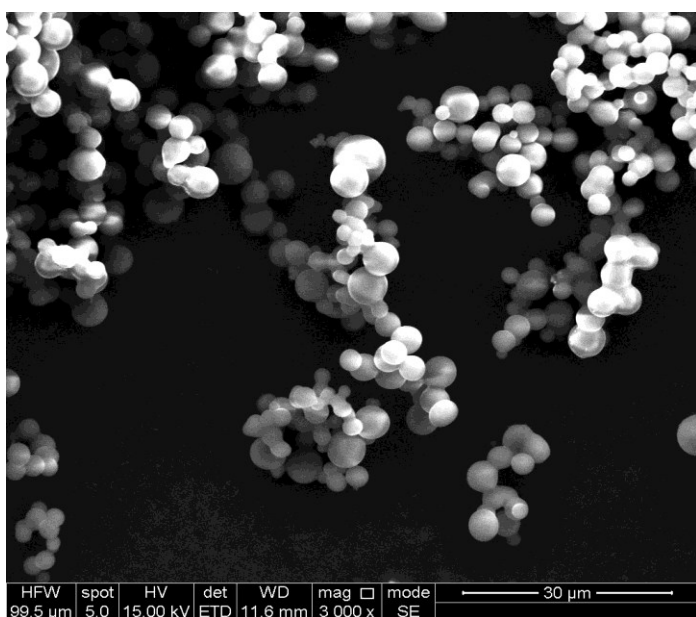
**Obrázek 27. Pevný produkt – uhelnatý  
prášek [Autor]**

**Tabulka 15. Hmotnost vzniklého uhelnatého prášku [Autor]**

Vzorek	Hmotnost vstupního materiálu [g]	Hmotnost tuhého produktu [g]
PP MOSTEN NB 1802	8	-
PP MOSTEN NB 0503	8	-
PP MOSTEN NB 1103	1	0,02
PP MOSTEN NB 1303	2	0,05
PP MOSTEN NB 1803	3	0,11
PP MOSTEN NB 0804	3	0,10
PE HD 2003	1	0,05
PE HD 2503	2	0,12
<b>PE HD 2603</b>	<b>3</b>	<b>0,13</b>

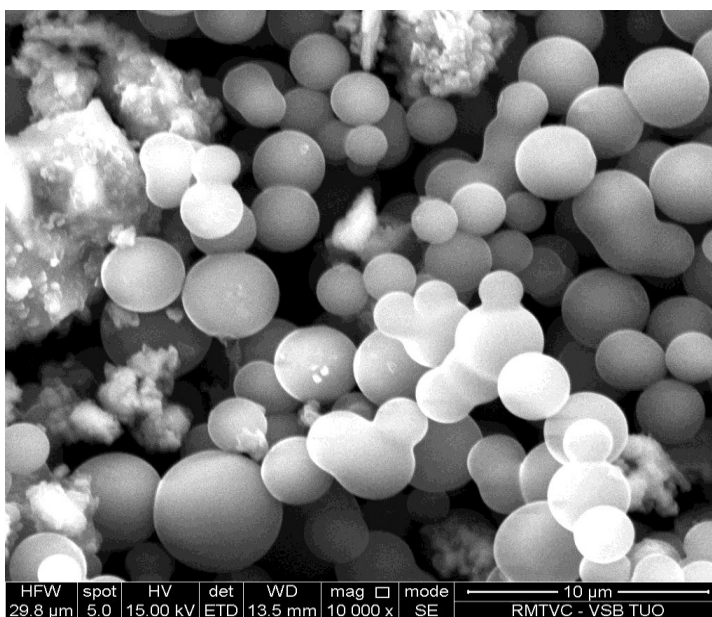
## **Analýza povrchu částic pevného produktu**

Pomocí analytického řádkovacího elektronového mikroskopu Quanta 450FE byla zjištěna mikrostruktura a chemické složení pevného produktu. Tato analýza byla provedena pouze u vzorku PP MOSTEN NB 0804 a PE HD 2503. S pořízených mikroskopických snímků (obrázek 28. pro PP a obrázek 29. pro PE) vyplývá, že vzniklá mikrostruktura je tvořena monodispergovanými sférickými částicemi převážně kulovitého tvaru. Analýzou chemické struktury obou vzorků byly detekovány následující prvky: uhlík, vápník, hořčík, kyslík, hliník a měď. Největší zastoupení částic bylo tvořeno uhlíkem. Zbývající prvky se v mikroskopických preparátech vyskytovaly ve velmi malém množství.



***Obrázek 28. Mikroskopický snímek vzorku PP 0804 [Autor]***

***Obrázek 29. Mikroskopický snímek vzorku PE 2503 [Autor]***



## 10 Závěr

Předložena bakalářská práce se zabývala možnými termickými metodami směřujícími k degradaci nejvíce produkováných plastových materiálů. V rámci této práce byly provedeny experimenty depolymerace polyetylenu (PE) a polypropylenu (PP) s využitím nových metod na principu vzniku autogenního tlaku.

První experimentální část této práce řešila problematiku hydrotermálního zpracování výše uvedených termoplastů. Procesem hydrotermální konverze bylo provedeno 10 experimentů. Vznikly kapalně, plynně a pevné produkty, které by bylo možno, po vhodné úpravě, využít např. v chemickém průmyslu pro výrobu paliv.

Plynné produkty tohoto měření byly analyzovány pomocí metody plynové chromatografie. Z této analýzy vyplynulo, že největší objem plynného produktu vznikl při degradaci vzorku polyetylenu s označením PE 1402 (3,88 l plynu), kdy jako reakční prostředí byla zvolena směs peroxidu vodíku s 2,2 gramy kyseliny citronové. V přepočtu na tunu toho vstupního materiálu (původně 37 g), by bylo možno získat až 104,9 tisíc litrů plynu.

Největší výtěžek tuhého produktu byl zaznamenán u vzorku polypropylenu (PP 1404), kdy proces měření proběhl při teplotě 295 °C, a do vstupní směsi byl přidán katalyzátor (1,1 g octanu kobaltnatého). U všech experimentů pevný produkt hydrotermální degradace syntetických polymerů představoval slitou hmotu, výjimkou je rozložený produkt vzorku PE 2401, kdy tento polyetylen byl před vlastním procesem vystaven depolymerizačním účinkům ozonu. Lze tedy konstatovat, že subkritický režim pro degradaci plastů není dostatečně vyhovující a je tedy nutno přistoupit k použití vyšších teplot během depolymerace.

Druhá experimentální část byla zaměřena na návrh a zhotovení nové technologie zpracování odpadních plastů s využitím principu autogenního tlaku. Na katedře ochrany životního prostředí v průmyslu byl zhotoven mikroreaktor o objemu 22 ml, pomocí kterého bylo provedeno celkem 9 experimentů s vybranými polyetylenovými a polypropylenovými materiály. Během procesu depolymerace těchto polymerů mimo tuhou a kapalnou fázi vzniklo značné množství plynného produktu. Pro plastové vzorky (PP 0804, PE 2003 a PE 2503) byla stanovena analýza plynových složek pomocí chromatografie. Bylo zjištěno, že největší zastoupení hořlavin (96,2 obj. %) obsahuje vzorek polyetylenu s označením PE 2503. Vzniklý plynný produkt je možno dále využít v energetice nebo vodíkovém hospodářství.

Kapalná fáze vznikala při teplotách nižších než 700°C. Během měření bylo zjištěno, že odlučovač kapek neplní svou funkci, a proto nevznikl takový objem kapaliny, aby bylo možno provést analýzu. Byla proto provedena nová konstrukce odlučovače kapek, která bude uvedena do provozu v rámci řešení jiných závěrečných prací.

Tuhý produkt (uhelnatý prášek) představoval konečnou formu rozkladu vstupního materiálu, lze tedy konstatovat, že tato metoda úplně štěpí polymerní materiály. Uhelnatý prášek vzorku polypropylenu (PP 0804) a polyetyleny (PE 2503) byl podroben analýze mikrostruktury a chemického složení. Pomocí analytického řádkovacího elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že degradací obou plastů vznikly monodispergované sférické částice kulovitého tvaru. Mikrostruktura vzniklého tuhého produktu byla tvořena především uhlíkem. Tento pevný produkt bylo by možno dále použít např. pro výrobu sorbentů a filtrů.

## 11 Seznam použité literatury

1. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0. Skripta. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
2. Historie plastů od prvního celuloidu po dnešní vstřikování. *FACTORY AUTOMATION* [online]. [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: <https://factoryautomation.cz/>
3. KOVAČIČ, Ľudomír a Jaroslav BÍNA. *Plasty: vlastnosti, spracovanie, využitie*. Bratislava: Alfa, 1974. Edícia chemickej literatúry.
4. MOHRMANN, Pavel. Ach ty statistiky: Produkce a odpady z plastů. *PRŮMYSLOVÁ EKOLOGIE* [online]. [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: <http://www.prumyslovaekologie.cz/Dokument/104079/ach-ty-statistiky-produkce-a-odpady-z-plastu.aspx>
5. RITCHIE, Hannah a Max ROSER. Plastic Pollution. *Our World in Data* [online]. [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>
6. FILIPI, Bohdan. *Plasty*. V Ostravě: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003. ISBN 80-86634-13-2. Skripta. Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství.
7. VESELÝ, Karel. *Polymery*. Brno: Česká společnost průmyslové chemie, 1992. ISBN 80-02-00951-7.
8. ŠTĚPEK, Jiří. *Polymery v obalové technice*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981. Makromolekulární látky, sv. 30.
9. WICHTERLE, Kamil. *Chemické technologie*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2579-3.
10. MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
11. VÖRÖS, František. Aktuální údaje o plastech a využití plastových odpadů. *TZB-info* [online]. 2014 [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/tepelne-izolace/11996-aktualni-udaje-o-plastech-a-vyuziti-plastovych-odpadu>
12. *Statistika odpadů: Extrakce údajů z databáze: květen 2017* [online]. 2017 [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste\\_statistics/cs](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/cs)
13. VAŠKEVIČ, Štěpan. FAQ: třídění a recyklace plastů v ČR. *Zajímej.se* [online]. 2019 [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: <https://zajimej.se/faq-trideni-a-recyklace-plastu-v-cr/>



14. ERIKSEN, Marcus, Laurent C. M. LEBRETON, Henry S. CARSON, et al. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS ONE*. 2014, **9**(12). DOI: 10.1371/journal.pone.0111913. ISSN 1932-6203. Dostupné také z: <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0111913>
15. GEYER, Roland, Jenna R. JAMBECK a Kara Lavender LAW. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. 2017, **3**(7). DOI: 10.1126/sciadv.1700782. ISSN 2375-2548. Dostupné také z: <http://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.1700782>
16. GREŇČÍKOVÁ, Anna, Paula BRANDEBUROVÁ, Jozef RYBA, Stanislava VLČKOVÁ a Tomáš MACKULAK. Mikroplasty ako environmentálne riziko. *Chemické Listy*. 2019, **113**(1), 16-22.
17. FIEDOR, Jiří. *Odpadové hospodářství I*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2573-1.
18. Vyhláška č. 93/2016 Sb.: Vyhláška o Katalogu odpadů. In: 93. 2016, 38/2016, číslo 93.
19. BARTUSEK, Stanislav. *Průmyslové technologie a životní prostředí*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2000. ISBN 80-7078-780-5.
20. UCAR, S., A.R. OZKAN a S. KARAGOZ. Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016, 119, 233-241. ISSN 0165-2370.
21. KUNWAR, B., B.R. MOSER, S.R. CHANDRASEKARAN, N. RAJAGOPALAN a B.K. SHARMA. Catalytic and thermal depolymerization of low value post-consumer high density polyethylene plastic. *Energy*. Elsevier BV, 2016, 111, 884-892. ISSN 0360-5442.
22. BIPIN, K., J. SWATANTRESHWAR a K.R. GAUTAM. Chromatographic study of the recovered gases from hydrolytic de-polymerization of LDPE, MDPE and HDPE mix type of waste polyethylene. *Applied Petrochemical Research*. 2016, 6(1), 65-72.
23. JAKAB, E., M. BLAZSÓ a O. FAIX. Thermal decomposition of mixtures of vinyl polymers and lignocellulosic materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001, 58, 49-62. ISSN 0165-2370.

24. PETERSON, J.D., S. VYAZOVKIN a CH.A. WIGHT. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001, 202, 775–784.
25. GERALD, Scott. 'Green' polymers. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, 68(1), 1-7. ISSN 0141-3910.
26. TITIRICI, Maria-Magdalen. Sustainable carbon materials from hydrothermal processes. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2013. ISBN 978-1-119-97539-7.
27. CHEMICKÉ LISTY, 2013. Vlastnosti a použití superkritické vody. [online]. 2013-02-27 [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013\\_02\\_126-135.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_02_126-135.pdf)
28. GOTOMO, M., R. OBUCHI, T. HIROSE, T. SAKAKI a M. SHIBATA. Hydrothermal conversion of municipal organic waste into resources. *Bioresource Technology*. 2004, 93(3), 279-284.
29. KNEŽEVIĆ, D., W. SWAAIJ a S. KERSTEN. Hydrothermal Conversion Of Biomass. II. Conversion Of Wood, Pyrolysis Oil, And Glucose In Hot Compressed Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009, 49(1), 104-112.
30. POERSCHMANN, J., B. WEINER, R. KOEHLER a F. KOPINKE. Hydrothermal Carbonization of Glucose, Fructose, and Xylose—Identification of Organic Products with Medium Molecular Masses. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017, 5(8), 6420-6428.
31. KUMAR, M., A.O. OYEDUN a A. KUMAR. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, 81, 1742-1770.
32. KISHITA, A., Y. SUGAI, S. KOIZUMI a S. TAKEMORI. Cracking of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene with Supercritical Water. *Resources Processing*. 2005, 52(1), 5-13.
33. MORIYA, T. a H. ENOMOTO. Considerations for Practical Applications of Polyethylene Cracking in Supercritical Water. *Shigen-to-Sozai*. 1999, 115(8), 591-596.
34. GOTOMO, M. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2009, 47(3), 500-507. ISSN 0896-8446.

35. HWANG, I.-H., H. AOYAMA, T. MATSUTO, T. NAKAGISHI a T. MATSUO. Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water. *Waste Management*. New York, 2012, 32. ISSN 1879-2456.
36. KISHITA, A., Y. SUGAI, S. KOIZUMI a F. JIN. Hydrothermal Cracking of Polyethylene, Polypropylene, and/or Polystyrene Mixtures under Supercritical Water Condition. *Resources Processing*. 2005, 52(1), 14-24.
37. VILAS, G. a P. THIYAGARAJAN. Measurement of Autogenous Pressure and Dissociated Species during the Thermolysis of Mesitylene for the Synthesis of Monodispersed, Pure, Paramagnetic Carbon Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009, 48(3), 1484–1489.

## 12 Seznam obrázků

<i>Obrázek 1. Polymerace etylenu na polyetylen</i> .....	19
<i>Obrázek 2. Vznik polyethylentereftalátu během polykondenzace</i> .....	20
<i>Obrázek 3. Vznik polyuretanu během polyadice</i> .....	20
<i>Obrázek 4. Obecný vzorec polyolefinů</i> .....	22
<i>Obrázek 5. Granule Mostenu [Autor]</i> .....	23
<i>Obrázek 6. Možný průnik mikroplastů do potravního řetězce [16]</i> .....	26
<i>Obrázek 7. Fázový diagram vody [Autor]</i> .....	31
<i>Obrázek 8. Vlastnosti látky v blízkosti kritického bodu [Autor]</i> .....	31
<i>Obrázek 9. Experimentální zařízení jenž bylo poprvé použito G. Vilasem pro rozklad 1,3,5-trimetylbenzenu [37]</i> .....	36
<i>Obrázek 10. Autokláv [Autor]</i> .....	37
<i>Obrázek 11. Obsah vláken z lanových úpletů [Autor]</i> .....	38
<i>Obrázek 12. Polyetylenové sáčky [Autor]</i> .....	38
<i>Obrázek 13. Připravená směs pro HTC [Autor]</i> .....	40
<i>Obrázek 14. Filtrace vzniklého produktu [Autor]</i> .....	40
<i>Obrázek 15. Slitá hmota [Autor]</i> .....	43
<i>Obrázek 16. Rozložený tuhý produkt [Autor]</i> .....	43
<i>Obrázek 17. Mikroreaktor [Autor]</i> .....	50
<i>Obrázek 18. Prvotní zařízení pro zpracování plastů (bez odlučovače kapek)[Autor]</i> .....	50
<i>Obrázek 19. Odlučovač kapek [Autor]</i> .....	50
<i>Obrázek 20. Mikroreaktor v laboratorní peci [Autor]</i> .....	51
<i>Obrázek 21. Vstupní materiál – PE HD [Autor]</i> .....	52
<i>Obrázek 22. Vstupní materiál – PP MOSTEN NB [Autor]</i> .....	52
<i>Obrázek 23. Vzorek plynu připravený k analýze [Autor]</i> .....	53
<i>Obrázek 24. Kapalný produkt v mikroreaktoru [Autor]</i> .....	60
<i>Obrázek 25. Nová konstrukce odlučovače kapek [Autor]</i> .....	60
<i>Obrázek 26. Pevný produkt v mikroreaktoru [Autor]</i> .....	61
<i>Obrázek 27. Pevný produkt – uhelnatý prášek [Autor]</i> .....	61
<i>Obrázek 28. Mikroskopický snímek vzorku PP 0804[Autor]</i> .....	62
<i>Obrázek 29. Mikroskopický snímek vzorku PE 2503 [Autor]</i> .....	62

## 13 Seznam tabulek a grafů

### Tabulky:

<i>Tabulka 1. Aplikace plastů[4]</i> .....	14
<i>Tabulka 2. Podíl vybraných států na světové výrobě plastů v r. 2010[5]</i> .....	15
<i>Tabulka 3. Největší podíly vyrobených plastů za rok 2017[4]</i> .....	16
<i>Tabulka 4. Dělení polymerů[1]</i> .....	17
<i>Tabulka 5. Porovnání výhřevností jednotlivých druhů paliv [25]</i> .....	29
<i>Tabulka 6. Podmínky jednotlivých měření [Autor]</i> .....	42
<i>Tabulka 7. Hmotnost vzniklého pevného produktu [Autor]</i> .....	44
<i>Tabulka 8. Objem vzniklého plynného produktu [Autor]</i> .....	45
<i>Tabulka 9. Chromatografická analýza plynných produktů [Autor]</i> .....	47
<i>Tabulka 10. Objem a hmotnost vzniklého plynu, procentuální zastoupení hořlavých a nehořlavých složek. [Autor]</i> .....	47
<i>Tabulka 11. Teplotní a časové režimy jednotlivých experimentů [Autor]</i> .....	52
<i>Tabulka 12. Vzorový pracovní protokol - PP MOSTEN NB 1809[Autor]</i> .....	54
<i>Tabulka 13. Maximální tlakové hodnoty dosažené během pokusu[Autor]</i> .....	57
<i>Tabulka 14. Chromatografická analýza plynných produktů – HTC [Autor]</i> .....	58
<i>Tabulka 15. Hmotnost vzniklého uhelnatého prášku [Autor]</i> .....	61

### Grafy:

<i>Graf 1. Vývoj produkce plastů ve světě[5]</i> .....	15
<i>Graf 2. Zdroje vzniku plastového odpadu v EU pro rok 2015[11]</i> .....	24
<i>Graf 3. Nakládání s plastovým odpadem v EU[13]</i> .....	25
<i>Graf 4. Srovnání hmotností vzniklých tuhých produktů [Autor]</i> .....	44
<i>Graf 5. Srovnání objemů vzniklých plynných produktů [Autor]</i> .....	46
<i>Graf 6. Srovnání obsahu vodíku jednotlivých plynných produktů [Autor]</i> .....	48
<i>Graf 7. Srovnání obsahu metanu jednotlivých plynných produktů [Autor]</i> .....	48
<i>Graf 8. Procentuální zastoupení hořlavé a nehořlavé složky v plynném produktu [Autor]</i> ....	49
<i>Graf 9. Závislost teploty na čase [Autor]</i> .....	55
<i>Graf 10. Závislost tlaku na čase [Autor]</i> .....	55
<i>Graf 11. Rozdíl teplot v čase x [Autor]</i> .....	56
<i>Graf 12. Nárůst teploty a tlaku v čase x [Autor]</i> .....	56

*Graf 13. Objemové zastoupení vodíku a metanu vzorků – PP MOSTEN NB 0804,*

*PE HD 2003, PE HD 2503*

*[Autor] .....59*

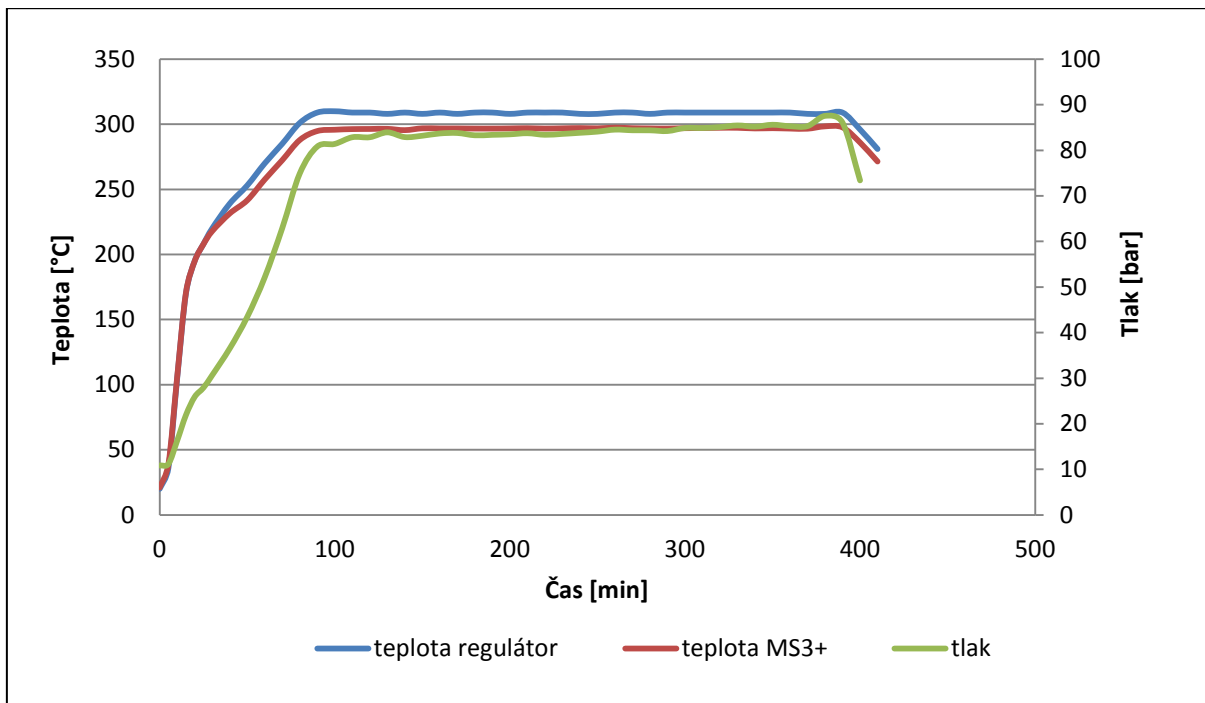
*Graf 14. Procentuální zastoupení hořlavé a nehořlavé složky v plynném produktu [Autor] ...59*

## **14 Seznam zkratk**

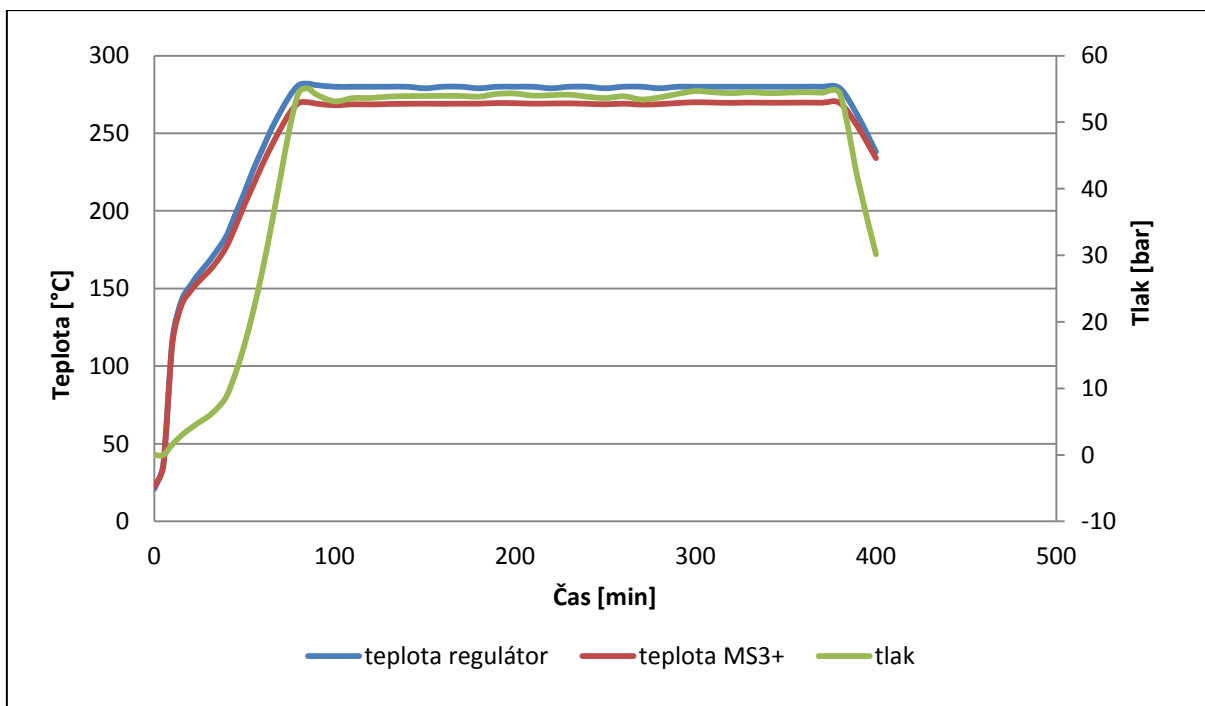
- PP – polypropylen
- PE – polyetylen
- PVC – polyvinylchlorid
- PS – polystyren
- PET – polyethylentereftalát
- PTFE – polytetrafluorethylen
- PMMA – polymethylmetakrylát
- PVAC – polyvinylacetát
- PAN – polyakrylonitril
- PU – polyuretany
- PA – polyaminy
- HDPE – High Density Polyethylene
- LDPE – Low Density Polyethylene
- PP MOSTEN NB – označení PP z technického listu
- HD – vysokohustotní
- HTC – hydrotermální karbonizace
- MR – mikroreaktor
- UV – Ultra Violet
- ČR – Česká republika
- PID – proporcionální, integrační a derivační
- IET – Institut environmentálních technologií
- VŠB-TUO – Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava
- NPO – nebyl proveden odběr
- Sb. – sbírka
- tj. – to jest
- tzv. – tak zváno
- např. – například
- apod. – a podobně
- atd. – a tak dále
- kol. – kolektiv
- č. – číslo
- et. al. – a další
- obj. % - objemové procento

## 15 Přílohy

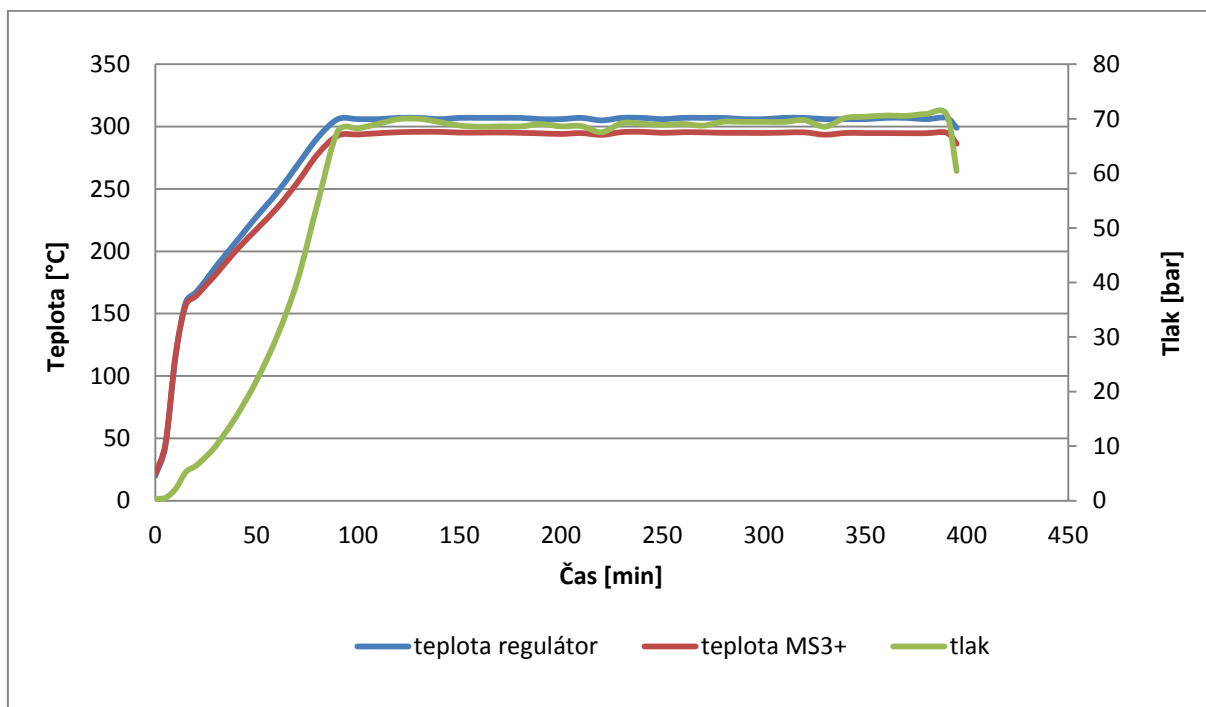
Příloha 1. Změna hodnoty teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku PE 1402



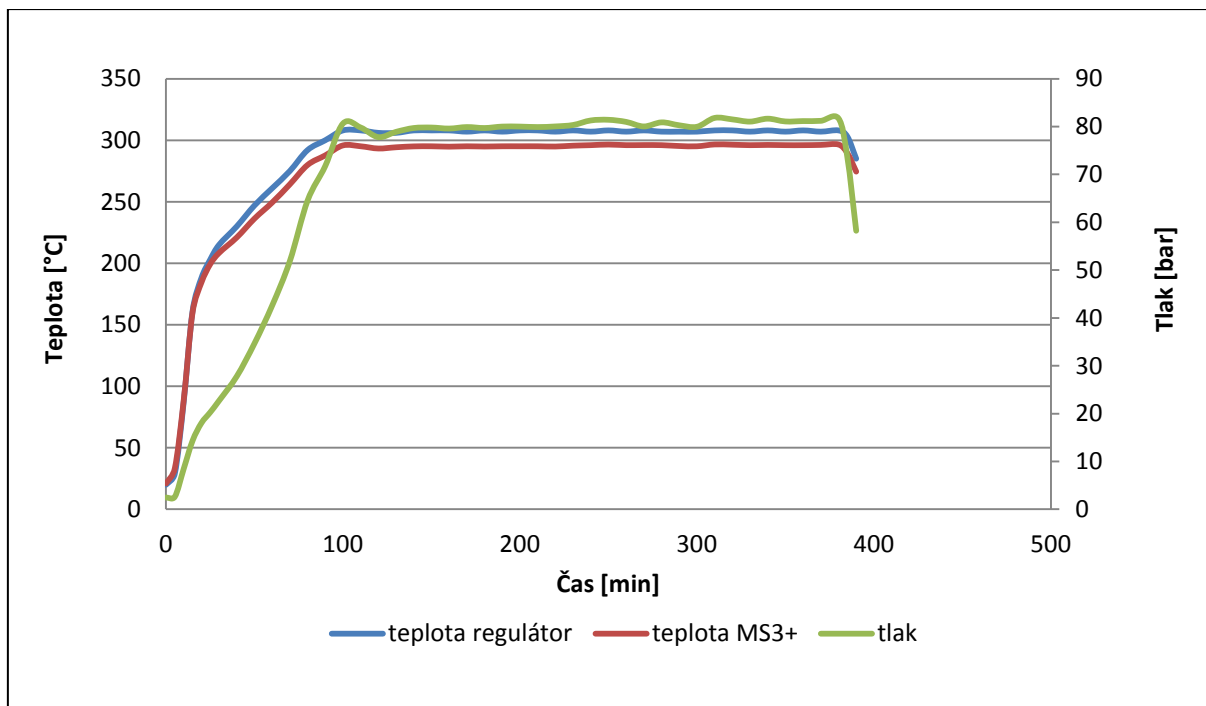
Příloha 2. Změna hodnoty teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku PE 2510



Příloha 3. Změna hodnoty teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku PE 2401

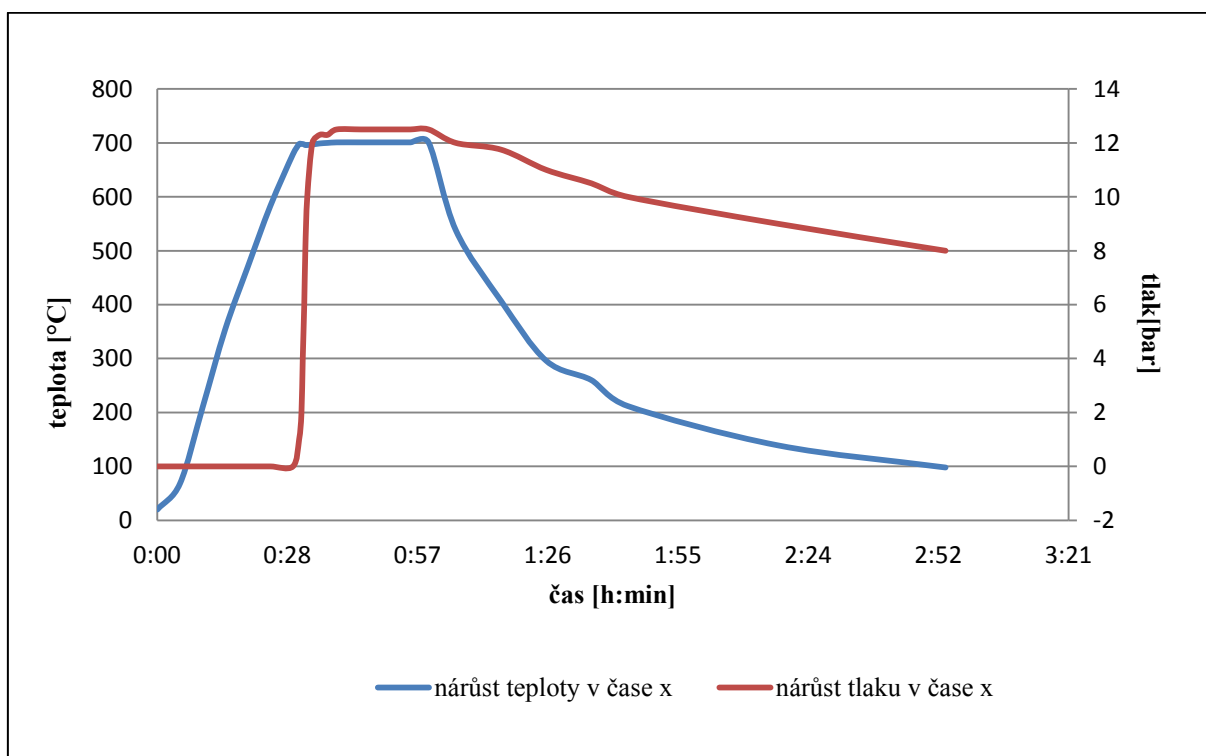


Příloha 4. Změna hodnoty teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku PE 0702

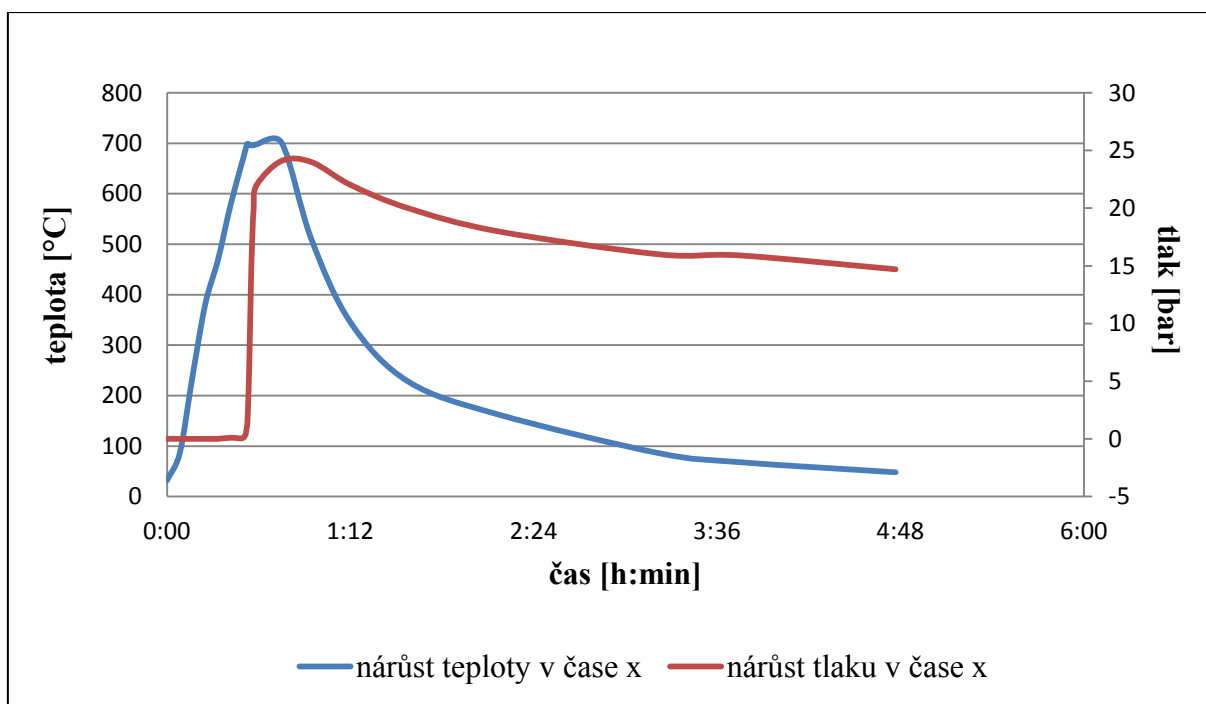




Příloha 5. Nárůst teploty a tlaku při degradaci vzorku PE 2003 (mikroreaktor)



Příloha 6. Nárůst teploty a tlaku při degradaci vzorku PE 2503 (mikroreaktor)



Příloha 7. Nárůst teploty a tlaku při degradaci vzorku PP 0804 (mikroreaktor)

